

# Selektive Hydrierung von Propin an palladiumbasierten SCILL-Katalysatoren

Dissertation – Michael Florian Weinkraut (geb. Friedrich)



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

---

# **Selektive Hydrierung von Propin an palladiumbasierten SCILL-Katalysatoren**

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doktor-Ingenieur  
(Dr.-Ing.)

**Dissertation**

von

**Michael Florian Weinkraut (geb. Friedrich)**

Erstgutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus

Zweitgutachter: Prof. Dr. Marcus Rose

**Darmstadt 2019**

---

---

Tag der Einreichung: 22.10.2019

Tag der mündlichen Prüfung: 09.12.2019

Weinkraut, Michael Florian: Selektive Hydrierung von Propin an palladiumbasierten SCILL-Katalysatoren

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUPrints: 2020

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-113399

Tag der mündlichen Prüfung: 09.12.2019

Veröffentlicht unter CC BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses>

---

Diese Arbeit wurde unter der Leitung von *Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus* in der Zeit vom 01. April 2013 bis 14. März 2018 am *Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie* der *Technischen Universität Darmstadt* durchgeführt.

---

## Veröffentlichungen

---

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht und auf Tagungen vorgestellt.

### Publikationen:

M. F. Friedrich, M. Lucas, P. Claus,

*Selective hydrogenation of propyne on a solid Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst modified with ionic liquid layer (SCILL).*

Catalysis Communications **2017**, 88, 73-76.

M. F. Friedrich, S. Kokolakis, M. Lucas, P. Claus,

*Measuring diffusion and solubility of slightly soluble gases in [CnMIM][NTf<sub>2</sub>] ionic liquids.*

Journal of Chemical & Engineering Data, **2016**, 61, 1616-1624.

### Vorträge:

M. F. Friedrich, M. Lucas, P. Claus,

*Applying SCILL catalysis to the selective hydrogenation of propyne.*

25<sup>th</sup> North American Catalysis Society Meeting (NAM25), Denver, USA, 04. - 09. Juni 2017.

M. F. Friedrich, S. Kokolakis, M. Lucas, P. Claus,

*Diffusion and solubility of low soluble gases in ionic liquids.*

6<sup>th</sup> International Congress on Ionic Liquids (COIL-6), Jeju, Südkorea, 16. - 20. Juni 2015.

### Poster:

M. F. Friedrich, M. Lucas, P. Claus,

*SCILL catalyzed selective hydrogenation of propyne under competitive reaction conditions.*

50. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 15. - 17. März 2017.

M. F. Friedrich, M. Lucas, P. Claus,

*Selective hydrogenation of propyne on Pd-SCILL catalyst.*

49. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 16. - 18. März 2016.

M. F. Friedrich, S. Kokolakis, M. Lucas, P. Claus,

*Diffusion and solubility of low soluble gases in ionic liquids.*

6<sup>th</sup> International Congress on Ionic Liquids (COIL-6), Jeju, Südkorea, 16. - 20. Juni 2015.

---

M. F. Friedrich, S. Kokolakis, M. Lucas, P. Claus,

*HySILP - Measuring Diffusion and Solubility of Gases in Ionic Liquids used for SILP Catalysis.*

5. BMBF-Statuskonferenz - „Technologien für Nachhaltigkeit und Klimaschutz - Chemische Prozesse und stoffliche Nutzung von CO<sub>2</sub>“, Berlin, 21. - 22. April 2015.

M. F. Friedrich, S. Kokolakis, M. Lucas, P. Claus,

*Improvement in measuring diffusivity and solubility of low soluble gases in ionic liquids used for SCILL and SILP catalysts.*

48. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 11. - 13. März 2015.

---

## Danksagung

---

Mein herzlicher Dank gilt all jenen, die durch ihre persönliche oder fachliche Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinem Doktorvater Prof. Peter Claus danke ich sehr herzlich für die Überlassung des Themas und für seine Unterstützung während der Promotionszeit.

Für die Übernahme des Korreferats möchte ich mich herzlich bei Prof. Marcus Rose bedanken.

Ein herzlicher Dank gilt dem gesamten Arbeitskreis für die sehr angenehme und freundschaftliche Atmosphäre, die inhaltlichen Diskussionen und die vielen lustigen Kaffeerunden. Besonders möchte ich mich bei Dipl.-Ing. Martin Lucas für die Unterstützung bei technischen Fragen, fachliche Diskussionen und die großartige Unterstützung unter schwierigen Umständen bedanken.

Bedanken möchte ich mich auch bei den Vertiefungspraktikant/innen Philipp Röttscher, Torben Schmidt, Julia Kredel, Marco Buchmann, Christoph Kommerell sowie Bachelor-Student Oliver Leubner. Ihr habt durch euer Engagement zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen.

Mein Dank gilt außerdem den Projektpartnern des HY-SILP Projekts, in das ein Teil meiner Arbeit eingebunden war.

Für die Unterstützung bei Charakterisierungsmessungen bedanke ich mich bei Dipl.-Ing. Karl Kopp (XPS, TU Darmstadt), Dr. Pedro Braga Groszewicz (FK-NMR, TU Darmstadt) und Alexander Weiß (XRF, FAU Erlangen-Nürnberg). Ebenso gilt mein Dank den Mitarbeitern der Werkstätten des Fachbereichs Chemie, die mir in technischen Belangen sowie bei notwendigen Reparaturen zur Seite standen. Michael Schmacks, Leiter der Mechanikwerkstatt des Lehrstuhls für Chemische Reaktionstechnik an der FAU Erlangen-Nürnberg, danke ich für seine hervorragende technische Beratung und Unterstützung in Sachen BERTY-Reaktor.

Ein ganz liebes Dankeschön geht an meine Familie, vor allem an meine Frau Claudia für ihre Geduld und die langjährige Unterstützung.

---

## Inhaltsverzeichnis

---

<b>1. Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2. Stand von Wissenschaft und Technik</b>	<b>4</b>
2.1. Propen und seine Bedeutung	4
2.1.1. Herstellung durch Steamcracken	4
2.1.2. „On-Purpose“-Routen	7
2.1.3. Verwendung von Propen	12
2.2. Selektive Propinhydrierung	14
2.2.1. Großtechnisches Verfahren	15
2.2.2. Bruttoreaktionen	17
2.2.3. Reaktionsmechanismen und kinetische Studien	17
2.2.4. Katalysatoren für die Selektivhydrierung von Propin	20
2.2.5. Desaktivierung und weitere Herausforderungen	26
2.2.6. Alternative Abtrennung und Verwendung von Propin	30
2.3. Ionische Flüssigkeiten	32
2.3.1. Definition und Entwicklung	33
2.3.2. Eigenschaften und Anwendungen	34
2.3.3. Das SCILL-Konzept	38
2.4. Diffusion und Löslichkeit	41
2.4.1. Gase in ionischen Flüssigkeiten	41
2.4.2. Messtechniken	42
<b>3. Aufgabenstellung</b>	<b>46</b>
<b>4. Experimenteller Teil</b>	<b>47</b>
4.1. Diffusions- und Löslichkeitsmessungen	47
4.1.1. Aufbau der Messapparatur	47
4.1.2. Versuchsablauf	49
4.1.3. Auswertung der Messdaten	50
4.2. Präparation der Katalysatoren	50
4.3. Analytik / Charakterisierung der Katalysatoren	52
4.3.1. Stickstoff-Physisorption	52



4.3.2.	Röntgenfluoreszenzanalyse (REM-XRF)	52
4.3.3.	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	52
4.3.4.	Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie (FK-NMR)	52
4.4.	Reaktionstechnische Untersuchungen im BERTY- und Advanced TEMKIN-Reaktor	53
4.4.1.	Aufbau des BERTY-Reaktors	53
4.4.2.	Versuchsdurchführung im BERTY-Reaktor	58
4.4.3.	Aufbau des Advanced TEMKIN-Reaktors	59
4.4.4.	Versuchsdurchführung im Advanced TEMKIN-Reaktor	61
4.4.5.	Versuchsanalytik	62
4.4.6.	Umsatz- und Selektivitätsberechnung	65
<b>5.</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>67</b>
5.1.	Diffusions- und Löslichkeitsmessungen	67
5.1.1.	Validierungsmessungen	67
5.1.2.	Verbesserte Auflösung und Reproduzierbarkeit	68
5.1.3.	Diffusion von Wasserstoff – Einfluss von Temperatur und Alkylseitenkette	70
5.1.4.	Löslichkeit von Wasserstoff – Einfluss von Temperatur und Alkylseitenkette	72
5.1.5.	Vergleich verschiedener Gase	73
5.1.6.	Korrelationsgleichungen	77
5.2.	Katalysatoreigenschaften	80
5.2.1.	Textureigenschaften von SCILL-Katalysatoren	80
5.2.2.	Elektronenmikroskopische Aufnahmen	85
5.2.3.	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	89
5.2.4.	Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie (FK-NMR)	91
5.3.	Selektivhydrierung von Propin	92
5.3.1.	Auswahl der Katalysatorbasis	93
5.3.2.	Einfluss der Prozessparameter	95
5.3.3.	Untersuchung auf Desaktivierung im TEMKIN-Reaktor	100
5.3.4.	Fazit zur Selektivhydrierung von Propin	102
5.4.	Selektivhydrierung von Propin/Propen-Gemischen	105
5.4.1.	Einfluss der Prozessparameter	106
5.4.2.	Fazit zur Selektivhydrierung von Propin/Propen-Gemischen	108

---

<b>6. Zusammenfassung</b>	<b>110</b>
<b>7. Literatur</b>	<b>115</b>
<b>8. Anhang</b>	<b>125</b>
8.1. Abkürzungsverzeichnis	125
8.2. Abbildungsverzeichnis	128
8.3. Tabellenverzeichnis	133
8.4. Verwendete Chemikalien	135
8.5. Kalibrierungen	137
8.5.1. Kalibrierung der Massendurchflussregler (Mass Flow Controller (MFC))	137
8.5.2. Kalibrierung des Gaschromatographen	138
8.5.3. Responsefaktoren	140
8.6. Versuchsübersichten	142
8.6.1. Diffusions- und Löslichkeitsmessungen	142
8.6.2. BERTY-Reaktor	145
8.6.3. TEMKIN-Reaktor	149

---

## 1. Einleitung und Motivation

---

Ethen und Propen gehören zu den wichtigsten Rohstoffen in der chemischen Industrie. Wegen ihrer reaktiven Doppelbindung werden sie in der Synthese von vielen anderen Basischemikalien genutzt und sind damit Ausgangsstoffe für Kunststoffe, Lacke, Lösemittel, Waschmittel, Pflanzenschutzmittel, Vitamine und für vieles mehr, was uns im täglichen Leben in den vielfältigsten Anwendungen und unterschiedlichsten Bereichen begegnet.

Mit einer weltweiten Produktion von über 85 Millionen Tonnen (Stand Jahr 2013) ist Propen nach Ethen der zweitwichtigste petrochemische Rohstoff. Er wird hauptsächlich durch Steamcracken von Naphtha erhalten. Den mit ungefähr zwei Dritteln<sup>[1]</sup> größten Anteil in der Weiterverarbeitung macht die Umsetzung zu Polypropylen (Kurzzeichen PP) aus. Vorher muss das Roh-Propen allerdings von den darin enthaltenen höher bzw. mehrfach ungesättigten Verbindungen Propin und Propadien befreit werden, da diese als Katalysatorgifte in der Polymerisation wirken. Industriell wird typischerweise die selektive Hydrierung mittels geträgerter Palladium-Katalysatoren dazu angewendet.

Die selektive Hydrierung ist auch in vielen weiteren Prozessen ein wichtiger Schritt bei der Weiterverarbeitung von Grundchemikalien.<sup>[2-4]</sup> So z.B. bei der Hydrierung von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden wie Acrolein oder Citral. In der Petrochemie spielt neben Alkinen (hier v.a. Acetylen) insbesondere die selektive Hydrierung von Alkadienen und Aromaten eine wichtige Rolle.<sup>[5]</sup> Das Prinzip der selektiven Hydrierung besteht darin, eine Reaktion so zu führen, dass nur eine der im Molekül enthaltenen funktionellen Gruppen hydriert wird bzw. die Reaktion nach einem bestimmten Reaktionsschritt stoppt und eine mögliche Weiterreaktion nicht stattfindet. Für den Fall der Selektivhydrierung von Propin bedeutet dies, dass die C-C-Dreifachbindung zur Doppelbindung hydriert, also Propin zu Propen umgesetzt wird. Die mögliche Folgereaktion der Hydrierung des Propens zum Propan soll dagegen möglichst gut unterdrückt werden. Das vereinfachte Reaktionsschema der Hydrierung von Propin über Propen zu Propan ist in Abbildung 1 dargestellt.

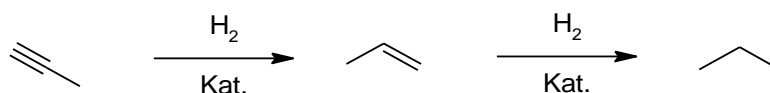


Abbildung 1: Vereinfachtes Reaktionsschema der Propinhydrierung.

Trotz bestehender industrieller Prozesse lohnt es sich nach wie vor die Katalysatorsysteme für diese Selektivhydrierung weiterzuentwickeln. Ziel kann es dabei sein, die Aktivität oder Selektivität zum Wunschprodukt weiter zu erhöhen oder den Katalysator robuster gegen

---

Veränderungen im Feed oder in den Prozessparametern zu machen. Verbesserungen hinsichtlich Stabilität und die Unterdrückung von Desaktivierungsprozessen können ebenfalls wünschenswert sein, um den industriellen Prozess ökonomisch zu optimieren. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ein innovatives Katalysatorkonzept unter Verwendung von ILs durch eine experimentelle Überprüfung im Labormaßstab auf die praxisrelevante Geeignetheit in der Selektivhydrierung von Propin zu untersuchen.

Ionische Flüssigkeiten (*ionic liquids*, IL) haben in den letzten beiden Jahrzehnten einen Boom in der Wissenschaft erlebt. ILs sind definitionsgemäß Salze mit Schmelzpunkten unter 100 °C und stellen eine faszinierende Klasse von flüssigen Materialien dar, die sich insbesondere durch einen extrem niedrigen Dampfdruck auszeichnen. Die Möglichkeit, die Eigenschaften der ILs durch gezielte Kombination von Kation und Anion den Bedürfnissen anzupassen, stellt einen besonderen Anreiz dar diese Verbindungen in einer Vielzahl von potenziellen Anwendungen zu studieren. Der bereits genannte vernachlässigbar kleine Dampfdruck führte zunächst dazu, dass vor allem das Einsatzgebiet als Lösungsmittel im Fokus der Forschungen zu ILs stand.<sup>[6]</sup> Bestrebungen weitere Einsatzgebiete zu erschließen folgten: Beispielsweise die Gasabsorption, die Verwendung von ILs in der Synthese oder für analytische Zwecke, die Verwendung als Elektrolyt in Batterien, als Schmiermittel oder als neues Material mit magnetischen oder lumineszierenden Eigenschaften.

Für den Einsatz von ILs in der Katalyse gibt es zwei wichtige Konzepte: Flüssig-Flüssig-Biphasenkatalyse und die Verwendung von dünnen IL-Filmen. Das sogenannte SCILL-Konzept (*Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer*) ist dabei eine der vielversprechenden Herangehensweisen ILs in der Katalyse zu nutzen.<sup>[7-8]</sup> Es wurde erstmals in der Flüssigphasenhydrierung von Cyclooctadien getestet mit dem Ziel eine erhöhte Ausbeute des erwünschten Zwischenprodukts Cycloocten zu erhalten und die Folgehydrierung zu Cyclooctan zu unterdrücken.<sup>[7]</sup> Die gesamte (innere) Oberfläche eines geträgerten Nickel-Katalysators wurde hierbei mit einer dünnen Schicht der IL 1-Butyl-3-methylimidazolium-n-octylsulfat [BMIM][n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>OSO<sub>3</sub>] überzogen, welche die Aktivität und Selektivität des Katalysators beeinflusste. Eine schematische Darstellung des SCILL-Konzepts ist in Abbildung 2 dargestellt. Sie zeigt einen Ausschnitt aus einem porösen, geträgerten Katalysatorpartikel, dessen Oberfläche mit einem dünnen IL-Film beschichtet ist. Um zu reagieren müssen die Reaktanden zunächst aus der Gas- in die IL-Phase übertreten und darin zum Aktivzentrum diffundieren. Gebildete Zwischenprodukte können ggfs. aufgrund eines Löslichkeitseffektes vor einer möglichen Folgereaktion geschützt werden.

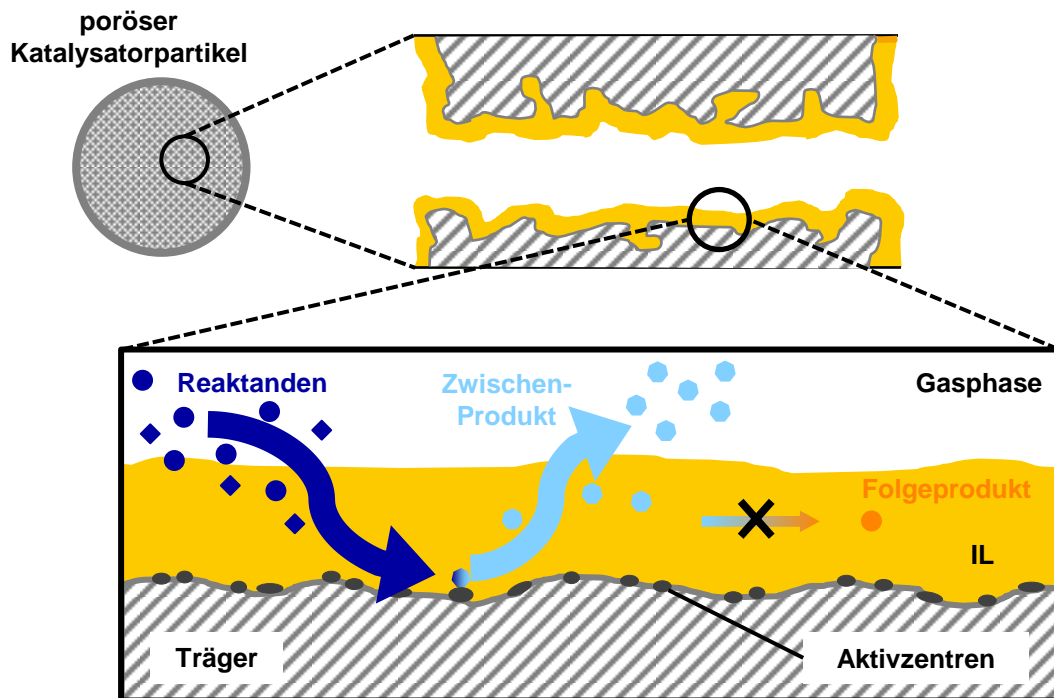


Abbildung 2: Schematische Darstellung des SCILL-Konzepts (in Anlehnung an <sup>[9]</sup> ).

Im Rahmen dieser Arbeit soll das Konzept der SCILL-Katalyse auf die Selektivhydrierung von Propin übertragen werden. Es soll der Einfluss reaktionstechnischer Größen auf die katalytische Performance der SCILL-Katalysatoren untersucht und der Vergleich mit einem kommerziell verfügbaren Benchmark-Katalysator gezogen werden, um so ggfs. Vorteile des SCILL-Konzepts herauszuarbeiten. Für genauere Einblicke in die Wirkungsweise der SCILL-Katalyse soll u.a. der Frage nach der Verteilung der IL auf den Katalysatorformkörpern nachgegangen werden. Um Erkenntnisse über das Zusammenspiel von Reaktion und Transportvorgängen zu erhalten, soll weiterhin die Diffusion und Löslichkeit von Gasen in ILs untersucht und hierzu eine geeignete Methode gefunden und realisiert werden.

In den folgenden Kapiteln sollen zunächst die Bedeutung des Produkts Propen sowie dessen Aufreinigung mittels selektiver Hydrierung näher beleuchtet werden. Außerdem sollen ILs näher betrachtet und das SCILL-Konzept eingehend dargestellt werden. Zudem wird der Stand der Technik hinsichtlich Diffusion und Löslichkeit von Gasen in ILs erläutert.

## 2. Stand von Wissenschaft und Technik

### 2.1. Propen und seine Bedeutung

Seit dem zweiten Weltkrieg bildet Erdöl die wichtigste Rohstoffquelle für die chemische Industrie mit einem Anteil von ungefähr 75 % aller eingesetzten Rohstoffe. Erdgas liegt bei etwa 11 % und Kohle bei nur 1 %. Nachwachsende Rohstoffe haben es, zumindest in Deutschland, auf etwa 13 % geschafft.<sup>[10]</sup> Olefine, und damit auch Propen, werden allerdings nach wie vor hauptsächlich aus den fossilen Rohstoffquellen Erdöl bzw. Erdgas gewonnen (Abbildung 3). Ungefähr 80 % des weltweit produzierten Propens fallen dabei typischerweise beim Steamcracken oder katalytischen Cracken als Beiprodukt der Ethenerzeugung an.<sup>[11]</sup>

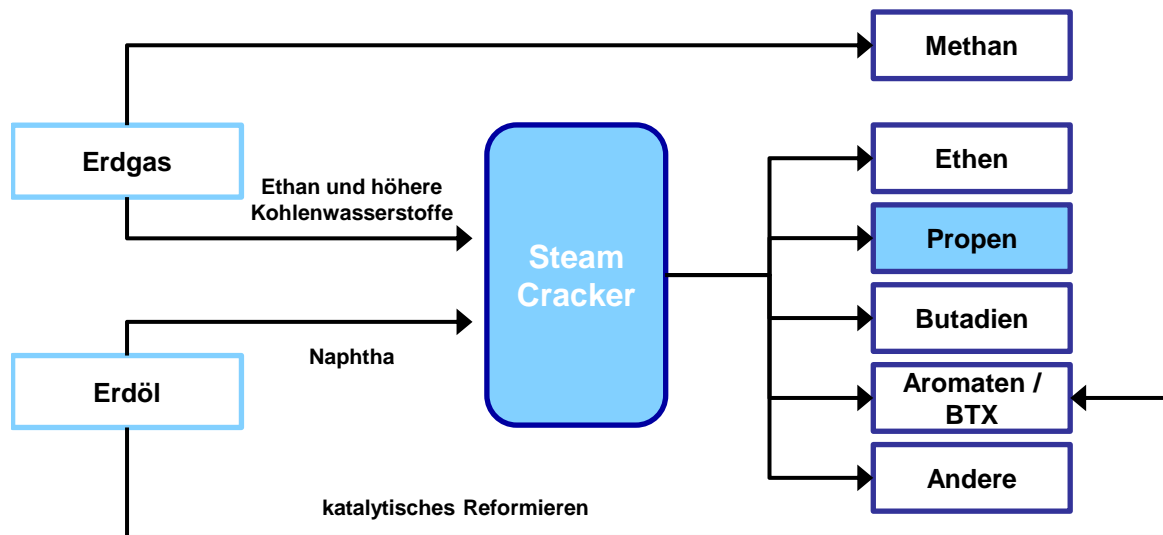


Abbildung 3: Erdgas und Erdöl sind auch heute noch die hauptsächlichsten Quellen zur Erzeugung von Olefinen und Aromaten.<sup>[12]</sup>

#### 2.1.1. Herstellung durch Steamcracken

Beim Steamcracken werden größere Kohlenwasserstoffe bei Temperaturen zwischen 800 °C und 850 °C in kurzkettige, ungesättigte Kohlenwasserstoffe gespalten. Durch Spalten der C-C-Bindung entstehen Radikale, die unter Abspaltung eines Wasserstoffatoms zu Olefinen abreagieren und dabei Wasserstoff freisetzen. Einige Radikale kombinieren auch zu Alkanen. Wasserdampf wird eingesetzt, um die erneute Rekombination der gespaltenen Kohlenwasserstoffe größtenteils zu verhindern.

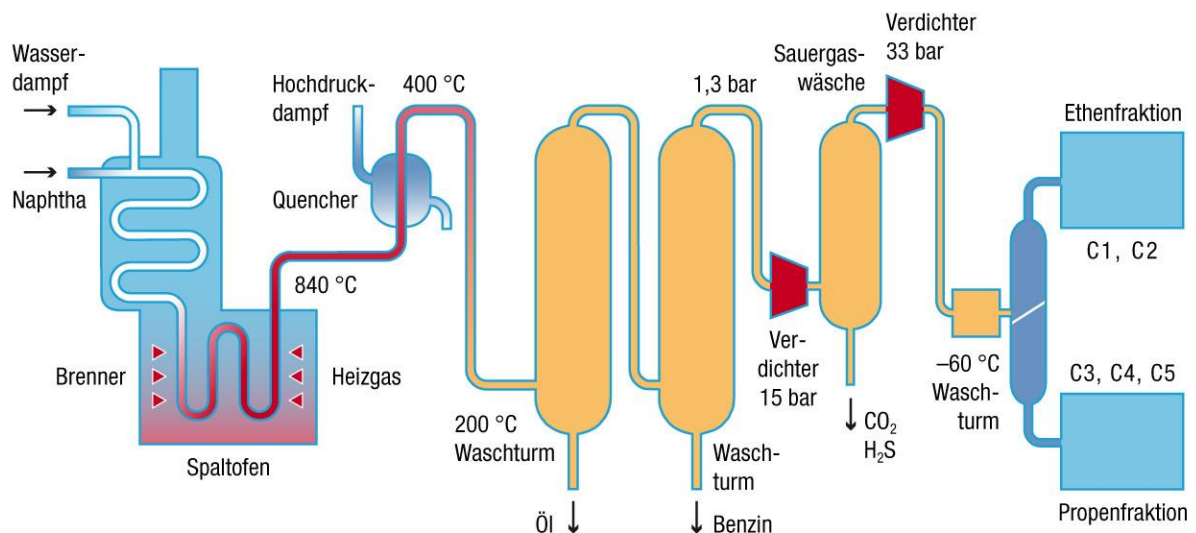


Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Steamcrackers mit nachgeschalteter Aufarbeitung des Spaltgases.<sup>[13]</sup>

Der Rohstoff, meist Naphtha oder Ethan, wird in den Spaltöfen geführt wo er zunächst mit Wasserdampf vermischt und auf etwa 600 °C erhitzt wird (vgl. Abbildung 4). Danach wird das Gemisch in einer Rohrschlange von etwa 90 mm bis 120 mm Innendurchmesser und 60 m bis 80 m Länge auf die gewünschte Endtemperatur gebracht, wobei der eigentliche Spaltvorgang stattfindet. Die Verweilzeit in der heißen Zone beträgt etwa 0,2 bis 0,5 Sekunden bevor das Gasgemisch schlagartig auf ca. 400 °C abgekühlt wird, um eine Weiterreaktion zu verhindern. Anschließend wird das heiße Spaltgas zusätzlich mit Quenchöl auf ungefähr 200 °C abgekühlt. Durch stufenweise Abkühlung in sogenannten Waschtürmen scheiden sich höhersiedende Pyrolyseöle, Prozesswasser und Teile des Pyrolysebenzins ab. Nach dem Abkühlen auf Umgebungstemperatur muss das Rohgas zur weiteren Verarbeitung auf einen Druck von zunächst etwa 15 bar verdichtet werden. In der nachgeschalteten Sauergaswäsche werden Kohlenstoffdioxid und Schwefelwasserstoff durch eine Wäsche mit Natronlauge entfernt. Danach wird das Rohgas weiter auf 33 bar verdichtet. Letzte Restmengen von Wasserdampf werden anschließend über Molekularsiebe so weit entfernt, dass bis zu einer Temperatur von -60 °C kein Wasser mehr auskondensiert. Das so gereinigte Spaltgas kann in verschiedenen nachgeschalteten Destillationskolonnen in seine Einzelverbindungen aufgetrennt werden. Die C3-Fraktion wird beispielsweise als Überkopfprodukt im sogenannten Depropanizer erhalten und enthält neben Propen auch Propan, Propin und Propadien mit Spuren von C2 und C4 Kohlenwasserstoffen.

Die beim Steamcracken erhaltene Produktverteilung im sogenannten Spaltgas und damit auch die Menge an Propen, hängen allerdings im Besonderen von der Zusammensetzung der

Rohstoffquelle ab. Typische Produktverteilungen in Abhängigkeit der Rohstoffquelle sind in Tabelle 1 aufgelistet. Aus niederen Alkanen wie Ethan und Propan wird vor allem Ethen gebildet. Möchte man die höheren ungesättigten Kohlenwasserstoffe erhalten, müssen schwerere Rohstoffquellen wie Naphtha oder Gasöl beim Steamcracken eingesetzt werden. Auch die Prozessparameter Druck, Temperatur und Verweilzeit beeinflussen die Zusammensetzung. Je größer der Druck und die Temperatur sind, umso stärker ist der Crackvorgang. Höhere Temperaturen führen primär zu kurzkettigen Kohlenstoffverbindungen. Bei ca. 840 °C wird die optimale Ausbeute an Ethen erreicht.

Tabelle 1: Produktverteilung nach dem Steamcracker in Abhängigkeit von der Rohstoffquelle.<sup>[10]</sup>

Rohstoff	Ethen	Propen	Butadien	Aromaten	Andere
Naphtha	34,4	14,4	4,9	14,0	32,3
Gasöl	25,5	13,5	4,9	12,8	43,3
Butan	44,0	17,3	3,0	3,4	32,3
Propan	45,0	14,0	2,0	3,5	35,5
Ethan	84,0	1,4	1,4	0,4	12,8

Dass die Produktion von Propen als Nebenprodukt der Ethenherstellung maßgeblich an die ökonomischen Bedingungen im Markt und damit an das Verhältnis von Angebot und Nachfrage gebunden ist, stellt eine besondere Herausforderung für die Erzeugung mittels Steamcrackens dar. Aufgrund der hohen Bedeutung und Nachfrage von Ethen in der chemischen Industrie wurde die Steamcracker-Technologie in der Vergangenheit immer weiter für eine maximale Ausbeute an Ethen auf Kosten des Propenanteils optimiert. So wurde die Versorgung des jedoch stetig steigenden Propen-Marktes immer schwieriger. Als Triebkraft für die steigende Nachfrage kann hier vor allem die intensive Nutzung von Polypropylen in der Kunststoffindustrie genannt werden. Zusätzlich zu diesem Balanceakt verschärfte in den 2000er Jahren der Schiefergas-Boom in den USA die Situation. Dieser Boom führte zu einem größeren Angebot an dem im Schiefergas enthaltenen Ethan und damit zu sinkenden Rohstoffpreisen. Naphtha-Cracker wurden daher aus ökonomischen Gründen zum Großteil auf Ethan umgestellt. Da aus der Rohstoffquelle Ethan im Vergleich zu Naphtha nur geringere Mengen Propen gewonnen werden können, führte dies in der Folge zu einer weiteren Verknappung an Propen.



### 2.1.2. „On-Purpose“-Routen

Die Verknappung bei gleichzeitig wachsendem Bedarf führte zur Entwicklung von sogenannten „On-Purpose“-Prozessen, die gezielt auf die Produktion von Propen ausgerichtet sind und in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen haben (Abbildung 5). Bei wachsenden Produktionsmengen konnten die „On-Purpose“-Prozesse ihren Anteil von 6 % auf 15 % und damit auf 14,7 Millionen Jahrestonnen steigern.

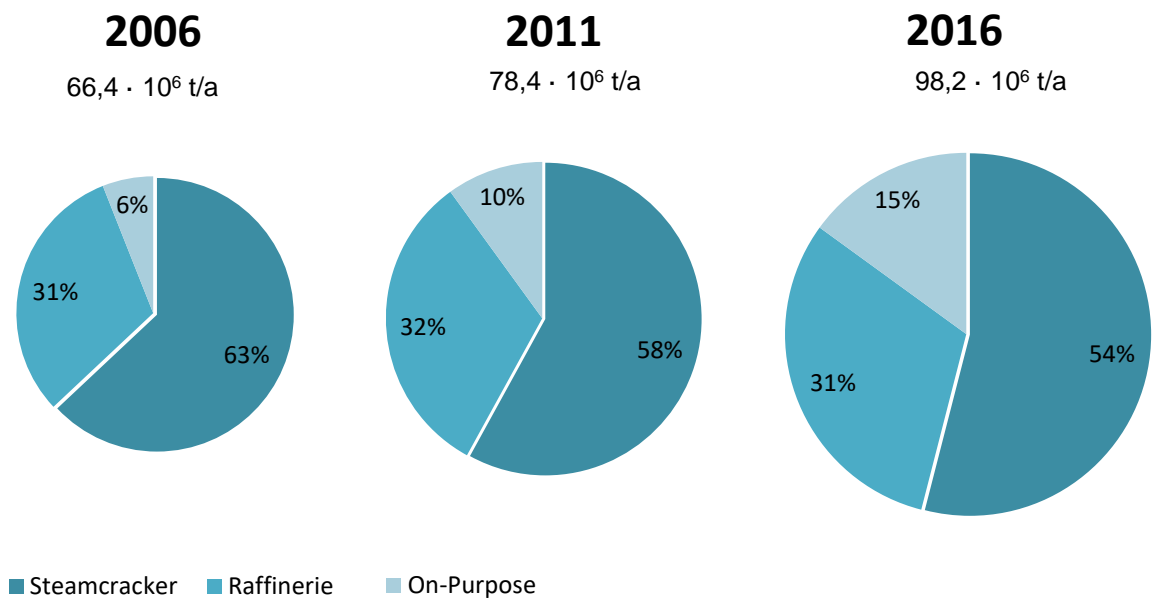


Abbildung 5: Veränderung der Produktionsrouten für Propen in den letzten Jahren (Zahlen für 2016 stellten zum Zeitpunkt der Veröffentlichung Vorhersagen dar).<sup>[14]</sup>

Drei fossilbasierte „On-Purpose“-Routen zu Propen sind die Dehydrierung von Propan, der *Methanol-to-Propylene*-Prozess (MtP) auf Basis von Synthesegas und die Metathese von Ethen und Buten (Abbildung 6). Diese drei Prozesse zusammen hatten 2012 bereits einen Marktanteil zwischen 12 % und 14 % mit steigender Tendenz.<sup>[14]</sup>

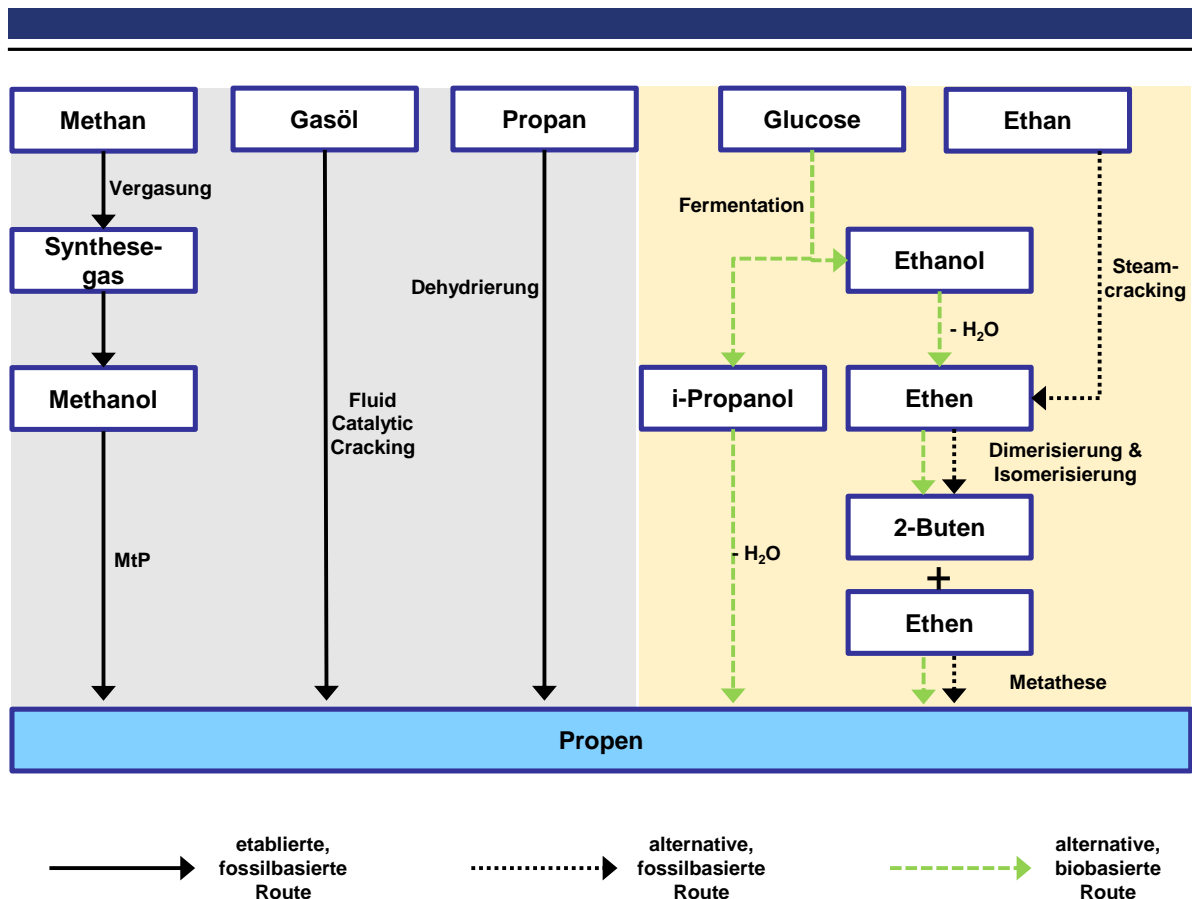


Abbildung 6: Etablierte und alternative „On-Purpose“-Routen zur Synthese von Propen.<sup>[10]</sup>

### Dehydrierung von Propan

Propan katalytisch zu Propen zu dehydrieren (Abbildung 7) ist aufgrund der niedrigen Propanpreise im Zusammenhang mit dem Schiefergas-Boom ökonomisch attraktiv.

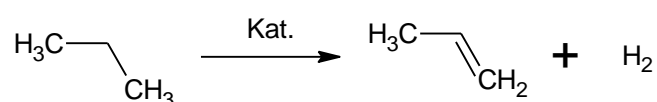


Abbildung 7: Dehydrierung von Propan zu Propen.

Hohe Temperaturen und niedrigere Drücke (typischerweise nahe dem Atmosphärendruck) erhöhen die Ausbeute an Propen in dieser endothermen Gleichgewichtsreaktion. Ein weiteres wichtiges Element ist die Verdünnung des Feeds, um den Propanpartialdruck niedrig zu halten. Wasserstoff oder Dampf wird benutzt, um das Gleichgewicht vorteilhaft zu beeinflussen. Bei mehreren Unternehmen wie *UOP* (Oleflex), *Lummus* (CATOFIN), *ThyssenKrupp Uhde* (STAR) sowie bei *Linde-BASF* existieren kommerziell verfügbare Prozesse, die zum Teil auch bereits in Anlagen realisiert sind. Sie unterscheiden sich in der Prozessführung (adiabatisch im Fließbett, isotherm im Festbett), im Temperaturbereich

zwischen 540 °C und 700 °C und im Einsatz des Katalysators (geträgerter Pt bzw. Cr-Katalysator) und liefern Selektivitäten zu Propen von über 90 %.<sup>[10, 14]</sup>

### Methanol-to-Propylen (MtP)

Der *Methanol-to-Propylen*-Prozess (MtP-Prozess) der Firma *Lurgi* (gehört seit 2007 zu *Air Liquide*) ist in Abbildung 8 schematisch dargestellt. Nach diesem Schema werden zwei Anlagen in China mit jeweils 500 000 t·a<sup>-1</sup> betrieben.<sup>[10]</sup> Das hierfür benötigte Methanol wird zunächst aus Synthesegas erzeugt. In einem ersten Reaktionsschritt wird das Methanol zu Dimethylether (DME) und Wasser umgesetzt. Diesem ersten Reaktionsprodukt werden Wasserdampf und eine Kohlenwasserstoffrückführung aus dem Prozess zugesetzt und das erhaltene Gemisch im Festbettreaktor an einem modifizierten ZSM-5-Katalysator der Firma *Clariant* zu einem propenreichen Kohlenwasserstoffgemisch umgesetzt. Dieses wird zunächst von Prozesswasser befreit und in der Folge zu einem Hauptstrom an Propen, etwas Ethen, LPG und Benzin aufgearbeitet.<sup>[15]</sup> Der MtP-Prozess weist eine Ausbeute von bis zu 80 % auf.<sup>[14]</sup>

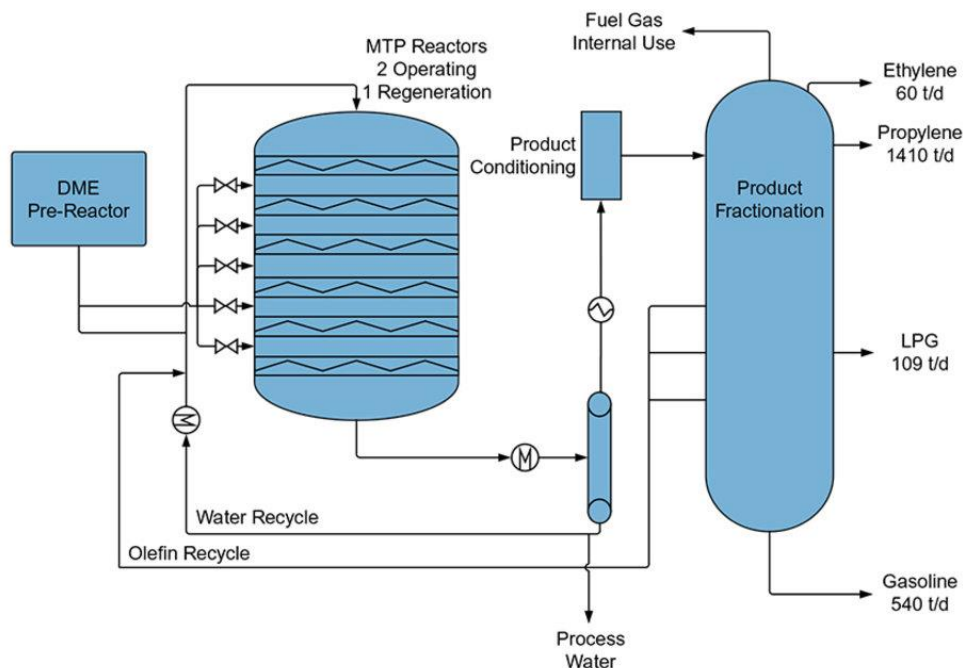


Abbildung 8: MtP-Prozess der Firma *Lurgi*.<sup>[16]</sup>

### Metathese

Bei der Metathese (von griechisch „meta“ = Wechsel und „thesis“ = Position) werden formal zwei Olefine durch eine Verschiebung der Doppelbindung in zwei andere Olefine überführt (vgl. Abbildung 9).<sup>[17]</sup> Für die industrielle Metathese mit dem Ziel Propen zu erhalten, werden

Ethen und 2-Buten an  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  Katalysatoren im sogenannten Triolefinprozess umgesetzt. Ursprünglich war diese Gleichgewichtsreaktion in den 60er Jahren dazu genutzt worden, um aus Propen Ethen herzustellen. Durch die veränderten ökonomischen Bedingungen hat sich dies mittlerweile umgekehrt. Unter dem Namen „*Olefin Conversion Technology*“ (OCT) vermarktet *CB&I Lummus* (im Mai 2018 fusioniert und in *McDermott* aufgegangen) die Metathesereaktion. Dabei wird Ethen und 2-Buten an  $\text{WO}_x/\text{SiO}_2$  unter Nutzung eines Isomerisierungskatalysators ( $\text{MgO}$ ) bei Temperaturen oberhalb von  $260\text{ }^\circ\text{C}$  und Drücken zwischen 3 MPa und 3,5 MPa zu Propen umgesetzt.

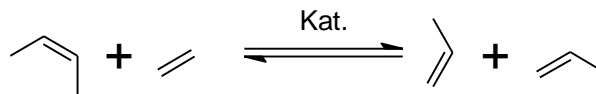


Abbildung 9: Metathesereaktion von Ethen und 2-Buten zu Propen.

Ausführlichere Untersuchungen zum Metathesemechanismus ergaben den noch heute gültigen Ansatz, dass die Metathesereaktion durch Metallalkylidene ( $\text{M}=\text{CHR}$ ) katalysiert wird. Dabei bildet sich zunächst aus einem Olefin und einem Metallalkyliden ein Metallacyclobutankomplex als Intermediat (Schritt 1 in Abbildung 10). Von diesem Intermediat spaltet sich das Produktolefin ab. Eine Metallalkylidenspezies bleibt dabei als Initialspezies für einen nachfolgenden Metatheseschritt erhalten. Dieser Mechanismus ist sowohl im Bereich der homogenen als auch in der heterogenen Katalyse akzeptiert.<sup>[18]</sup>

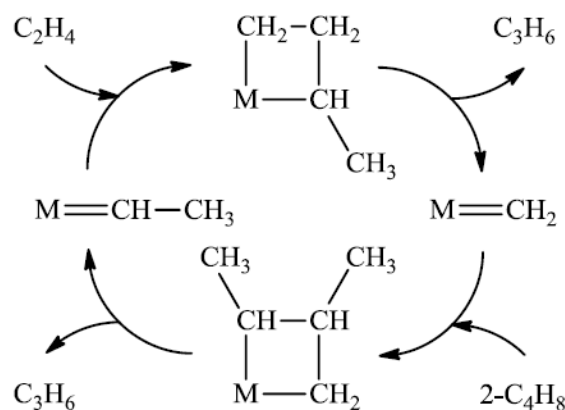


Abbildung 10: Metathesemechanismus am Beispiel von Ethen und 2-Buten.<sup>[18]</sup>

## Bio-Naphtha Route

An neuen, nachhaltigen Rohstoffquellen für den bestehenden Steamcracker-Prozess wird vor allem auf universitärer Ebene geforscht. So untersuchte die Gruppe um *Kevin van Geem* an der *Ghent Universität* eine Route aus Fettsäuren und Glyceriden aus Abfallfetten und Pflanzenölen.<sup>[19]</sup> Der dort beschriebene *Bio-Synfining<sup>TM</sup>*-Prozess erzeugt Kohlenwasserstoffe (Bio-Naphtha), die direkt als „drop-in“-Lösung in den bestehenden Steamcracking-Prozessen verwendet werden können und damit keine Investitionen in neue Crackeranlagen notwendig machen. Versuche auf einer Pilotanlage zeigten, dass hohe Ausbeuten an Ethen (31 Gew.-%) und Propen (17,5 Gew.-%) aus diesem Bio-Naphtha erhalten werden können.

Ähnliche Bio-Naphtha-Prozesse werden mittlerweile auch von Unternehmen entwickelt. So hat *Exelus* einen Prozess im Portfolio, der auf der Umwandlung von cellulosehaltiger Biomasse beruht und ebenfalls eine „drop-in“-Lösung für bestehende Prozesse darstellen könnte. Hierbei wird Biomasse depolymerisiert und anschließend mit Wasserstoff einem Deoxygenierungsschritt unterzogen. In einem Phasenseparator werden Wasser und nicht umgesetzte Biomasse abgetrennt und zurückgeführt. Das erhaltene Bio-Naphtha kann anschließend in Kolonnen aufgetrennt werden (vgl. Abbildung 11). Das Verfahren ist laut eigener Webseite bereit zur Demonstration im kommerziellen Maßstab („ready for commercial demonstration“).<sup>[20]</sup>

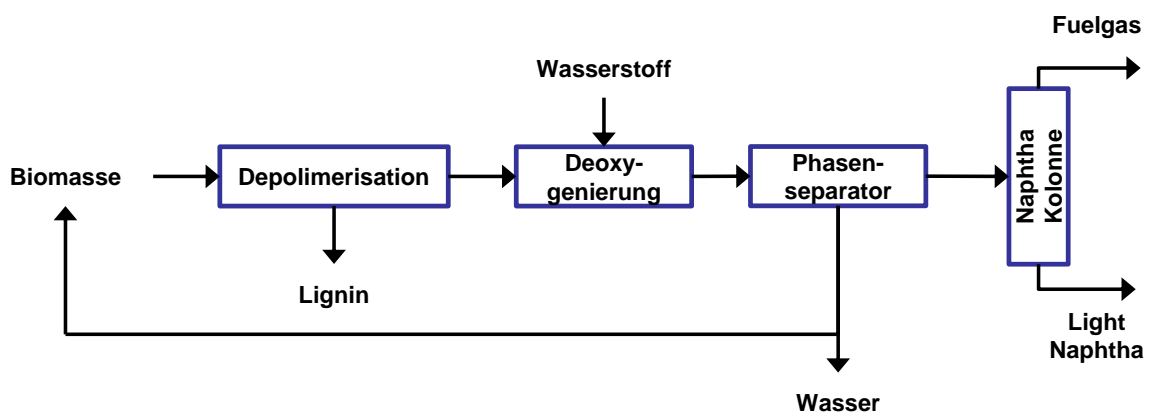


Abbildung 11: Prozess der Firma *Exelus* zur Herstellung von Bio-Naphtha.<sup>[20]</sup>

## Alternative Routen aus nachwachsenden Rohstoffen

Die Firma *Braskem* hatte 2010 mit dem Produktionsstart von „*Green Polyethylene*“ auch die Aufnahme der Produktion von „*Green Polypropylen*“ im Maßstab von 30 000 Jahrestonnen für das Jahr 2013 angekündigt. Die Basis für diesen Prozess sollte das aus Bioethanol gewonnene Ethen bilden, das zunächst zu 1-Buten dimerisiert, dann zu 2-Buten isomerisiert und im

---

letzten Schritt durch Metathese mit Ethen als Reaktionspartner in Propen überführt werden sollte (vgl. Abbildung 6). Allerdings wurde in einer Pressemitteilung Anfang 2013 bekannt, dass diese Bemühungen auf Eis liegen.<sup>[21]</sup> Aus dem Jahresbericht 2016 geht hervor, dass auch aktuell kein „Green Polypropylen“ produziert wird.<sup>[22]</sup>

Alternativ könnte Propen auch aus Zuckern über eine fermentative Erzeugung von Propanol bzw. Isopropanol mit anschließender Wasserabspaltung gewonnen werden.<sup>[23]</sup> Auch eine direkte fermentative Erzeugung von Propen wird beispielsweise von *Global Bioenergies* auf ihre Umsetzbarkeit untersucht.<sup>[10]</sup>

Die Alternativen auf Basis von Glucose oder Glycerin haben allerdings noch einen entscheidenden Nachteil. Sie benötigen mehrstufige Prozesse und damit höhere Investitionen. Außerdem liegen die Rohstoffkosten unter Berücksichtigung der noch limitierten Ausbeuten noch zu hoch, um einen wirtschaftlichen Prozess zu realisieren. So werden die fossilbasierten Routen über Propan oder Synthesegas in der Literatur als noch wesentlich attraktiver angesehen, was sich aber aufgrund veränderter Rahmenbedingungen in der Zukunft durchaus verändern könnte.<sup>[10]</sup>

### **2.1.3. Verwendung von Propen**

Propen ist, mit einer weltweiten Produktion von ungefähr 105 Millionen Tonnen im Jahr 2017<sup>[11]</sup>, nach Ethen der zweitwichtigste petrochemische Rohstoff mit einem großen Spektrum zur Weiterverarbeitung zu chemischen Produkten und Kunststoffen. Die reaktive Doppelbindung macht es möglich Propen als Baustein in chemischen Reaktionen wie Polymerisation, Addition, Oxidation, Chlorierung, Hydroformylierung oder Metathese einzusetzen (Abbildung 12). Bedeutende Produkte aus Propen sind Propylenoxid, verschiedene Oxo-Alkohole, Acrylnitril, Cumol und Acrylsäure (vgl. Abbildung 13). Das mit Abstand wichtigste Produkt aus Propen aber ist Polypropylen.

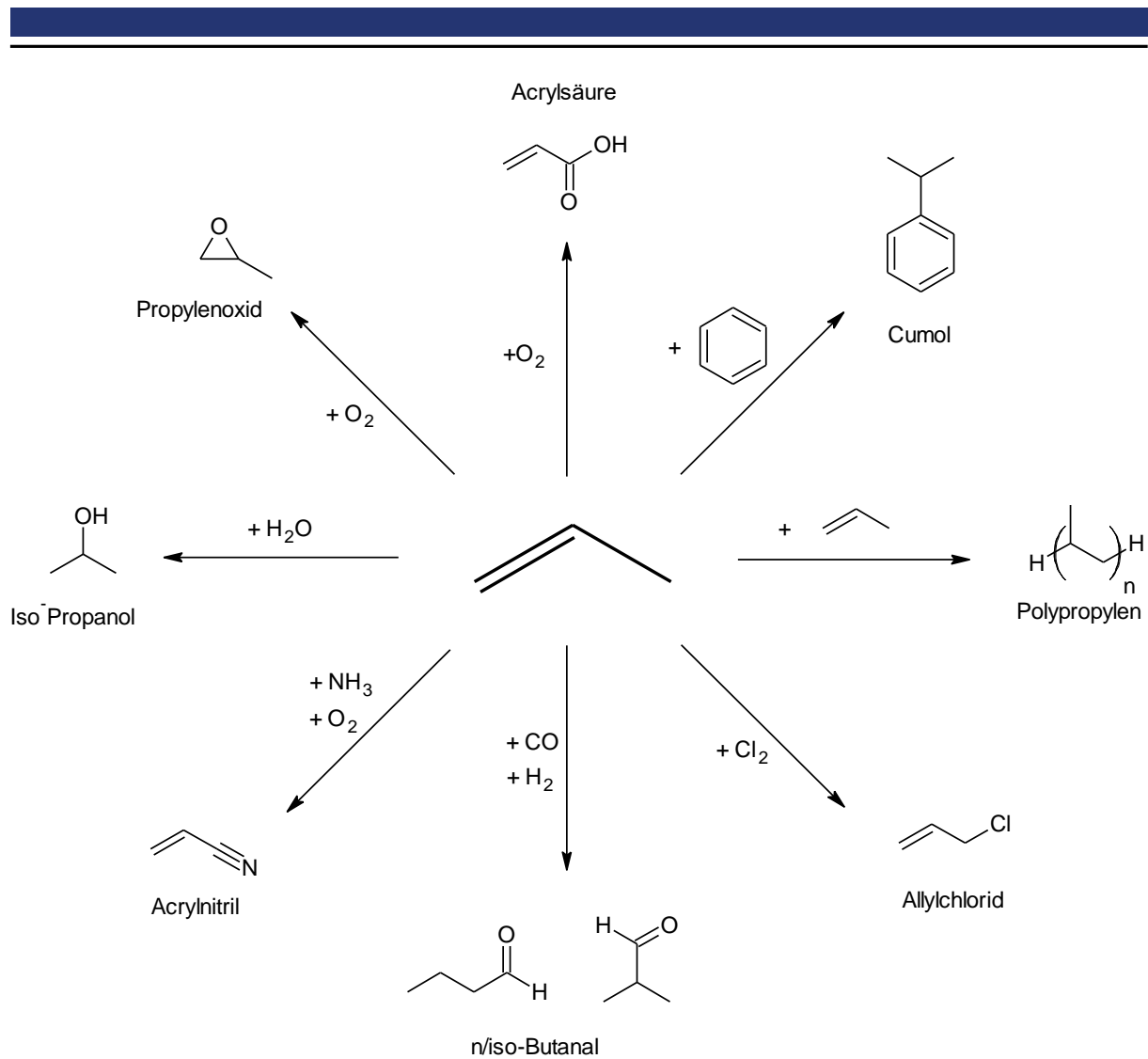


Abbildung 12: Wichtige industrielle Produkte aus Propen.<sup>[24]</sup>

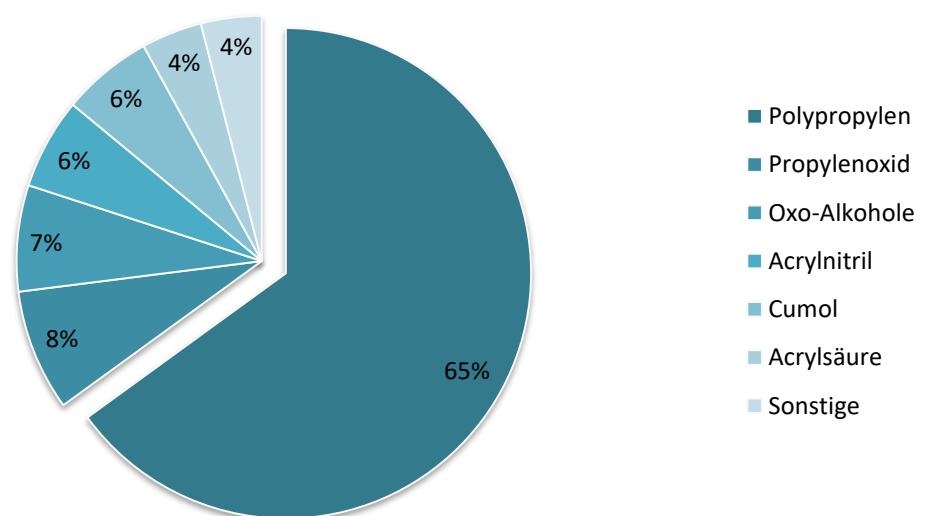


Abbildung 13: Weltweite Verarbeitung von Propen zu Produkten in 2017.<sup>[11]</sup>

---

In der kommerziellen Produktion von isotaktischem Polypropylen sind heterogene *Ziegler-Natta*-Katalysatoren noch immer die am häufigsten eingesetzten Katalysatoren.<sup>[25]</sup> Sie bestehen aus einem festen Übergangsmetallhalogenid, meist  $\text{TiCl}_4$ , einer Lewis-Base als interner Elektronendonator, beispielsweise 1,3-Diether, einem Trägermaterial, häufig  $\text{MgCl}_2$ , und einem Alkylierungsreagenz wie Triethylaluminium. Eine weitere Lewis-Base, als externer Donor bezeichnet, wird separat zur Reaktionsmischung gegeben. Eine Übersicht über die Entwicklung der Polymerisationskatalysatoren ist in der Literatur bei *Gahleitner* zu finden.<sup>[25]</sup> Wegen der hohen Empfindlichkeit der *Ziegler-Natta*-Katalysatoren gegenüber Verunreinigungen, die zu einem drastischen Einbruch der Reaktionsrate und Verlust an Produktqualität (Isotaktizität) führen können, sind an das monomere Propen hohe Reinheitsansprüche zu stellen. Hoch-ungesättigte Verunreinigungen wie Alkine und Diene, aber auch polare Verbindungen wie Kohlenstoffmonoxid, Alkohole, Sulfide und Wasser, die stark an das Aktivzentrum Ti binden oder mit dem aluminiumbasierten Co-Katalysator reagieren können, sind nur in sehr geringen Mengen (ppm-Bereich) tolerierbar.<sup>[25]</sup>

## 2.2. Selektive Propinhydrierung

Das Gebiet der selektiven Hydrierung wird seit den 1960er Jahren intensiv untersucht und in Büchern und Übersichtsarbeiten behandelt.<sup>[3-4, 26-32]</sup> Es besteht jedoch ein ungebrochenes Interesse an der Entwicklung selektiverer Katalysatoren und eine intensive Forschungstätigkeit sorgt nach wie vor für ein besseres Verständnis der Faktoren, die für die Steuerung der Selektivitäten entscheidend sind.

Der Begriff der Selektivität bezieht sich hierbei auf die bevorzugte Hydrierung einer funktionellen Gruppe gegenüber einer anderen. Ein Beispiel hierfür ist die Reduktion von ungesättigten Aldehyden oder Ketonen zu Alkoholen unter Erhalt der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Mehrfachbindung.<sup>[33]</sup> Für die regioselektive Hydrierung eines Diens oder auch die chemoselektive Hydrierung einer Alkinverbindung zur korrespondierenden Alkenverbindung wird in der Literatur häufig auch der Begriff partielle Hydrierung oder Semihydrierung verwendet. Im Folgenden soll in dieser Arbeit der Begriff „selektive Hydrierung“ synonym verstanden werden.

Aus industrieller Sicht spielt die selektive Hydrierung eine wichtige Rolle für die Entfernung von Alkin-Verbindungen aus den petrochemischen C2, C3 und C4 Strömen. Beispielsweise kann der Ethingehalt (Acetylgehalt) in C2-Strömen mittels geträgerter Pd-Katalysatoren auf <1 ppm gesenkt und so Ethen erhalten werden, das zur Polymerisation geeignet ist. Des Weiteren findet die selektive Hydrierung Anwendung beim Entfernen von Spuren an 1,3-Butadien aus dem C4-Schnitt sowie bei der Hydrierung höhermolekularer, mehrfach



---

ungesättigter, cyclischer Verbindungen wie Cyclooctadien oder Benzol. Auch für die Aufreinigung der C3-Fraktion von mehrfach ungesättigten Verbindungen wird die selektive Hydrierung angewendet. In der C3-Fraktion des Crackgases sind, neben Propen und Propan, die höher bzw. mehrfach ungesättigten Verbindungen Propin (auch Methylacetylen genannt, MA) und Propadien (PD) enthalten. In Abhängigkeit von den Crack-Bedingungen kann dieser MAPD-Gehalt bis zu 8 mol-% betragen.<sup>[14]</sup> Vor der weiteren Verarbeitung des Propens ist es notwendig den MAPD-Gehalt stark zu reduzieren. Typischerweise werden zwei Qualitätsstufen unterschieden: Das weniger reine *chemical-grade* Propen, das <20 ppm MAPD enthalten darf und das hochreine *polymer-grade* Propen mit MAPD-Gehalten <2 ppm. Um diese niedrigen Gehalte zu erzielen, hat es sich bewährt, statt einer MAPD-Abtrennung eine gezielte chemische Umsetzung mit Wasserstoff zu Propen durchzuführen und so den Propenstrom aufzuwerten. Dieser Prozess wird als selektive Propinhydrierung bezeichnet und im Folgenden näher betrachtet.

### 2.2.1. Großtechnisches Verfahren

Für die Herstellung von Polypropylen benötigt man das hochreine *polymer-grade* Propen. Propin und Propadien müssen im Vorfeld der Polymerisation entfernt werden, da sie wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben als Katalysatorgift wirken würden. Dieser Aufreinigung kommt schon allein wegen des großen Bedarfs an Propen für die Polymerisation entsprechende Bedeutung zu. Um den Gehalt an Propin und Propadien auf Konzentrationen von <2 ppm zu verringern und so hochreines Propen zu erhalten, das für die Polymerisation geeignet ist, kann als etablierte Methode die selektive Hydrierung in der Gas- oder auch Flüssigphase angewendet werden.<sup>[34-35]</sup> Typisch dabei ist der Einsatz von geträgerten Palladium-Katalysatoren bei Reaktionsdrücken zwischen 15 bar – 50 bar und Einlasstemperaturen zwischen 20 °C – 100 °C. Ursprünglich war der Gasphasenprozess etabliert. Um die Betriebskosten zu senken und die Wettbewerbsfähigkeit zu erhöhen, wird mittlerweile häufig der Flüssigphasenbetrieb in der petrochemischen Industrie eingesetzt.<sup>[36]</sup> Die Selektivität zu Propen ist üblicherweise im Flüssigphasenprozess deutlich höher als im Gasphasenprozess. Dies rührt aus der höheren Wasserstoffkonzentration im Gasphasenprozess, die zur Folgehydrierung führen kann.<sup>[37]</sup> Ein exemplarisches Fließbild der industriellen Aufarbeitung des C3-Stroms ist in Abbildung 14 gezeigt. Eine sauer- und wasserfreie C3-Fraktion wird über Kopf aus dem Depropanizer a) erhalten. Darin sind Propan, Propen, Propadien und Propin enthalten, sowie Spuren von C2 und C4 Kohlenwasserstoffen. Diese Fraktion wird im Anschluss in den Hydrierreaktor b) geführt, der als Gas- oder Flüssigphasenreaktor ausgelegt sein kann. Palladium-Katalysatoren werden in beiden Fällen eingesetzt, um die Reaktion selektiv zu steuern. Die Menge an Wasserstoff wird möglichst knapp überstöchiometrisch

angesetzt, um die Folgereaktion zu Propan größtenteils zu unterdrücken. In der Praxis werden Verhältnisse  $H_2/C_3H_4$  von um die 1,5 eingestellt.<sup>[14]</sup> In der Gasphasenreaktion liegen die Temperaturen zwischen 50 °C und werden mit fortschreitendem Alter des Katalysators auf bis zu 120 °C erhöht, um dem Aktivitätsverlust entgegenzuwirken. In der Flüssigphasenhydrierung wird die Reaktion über den Wasserstoffpartialdruck gesteuert. Die Temperaturen liegen hier mit ca. 25 °C deutlich niedriger als in der Gasphasenhydrierung. In der Reaktorbauweise haben sich sowohl adiabate Festbettreaktoren mit zwischengeschalteten Kühlern als auch isotherme Rohrreaktoren als geeignet erwiesen, um die exotherme Hydrierungsreaktion zu beherrschen.

Während der Reaktion können auch Oligomere entstehen, wobei es sich dabei meist um Dimere oder Trimere des Propins handelt. Diese werden in einem Wäscher c) entfernt und dem Depropanizer erneut zugeführt, von wo aus sie über den Sumpf in den höheren Fraktionen landen. In Kolonne d) wird der überschüssige Wasserstoff und das damit eingeschleppte Methan entfernt und dem Steamcracker zugeführt. Das Sumpfprodukt entspricht in seiner Zusammensetzung dem *chemical-grade* Propen. In einem weiteren nachgeschalteten Schritt e) kann dieses zum *polymer-grade* Propen aufgereinigt werden. Dieser Schritt kann als einzelne wassergekühlte Kolonne oder auch als Doppelkolonne im Zweidruckverfahren ausgelegt werden.

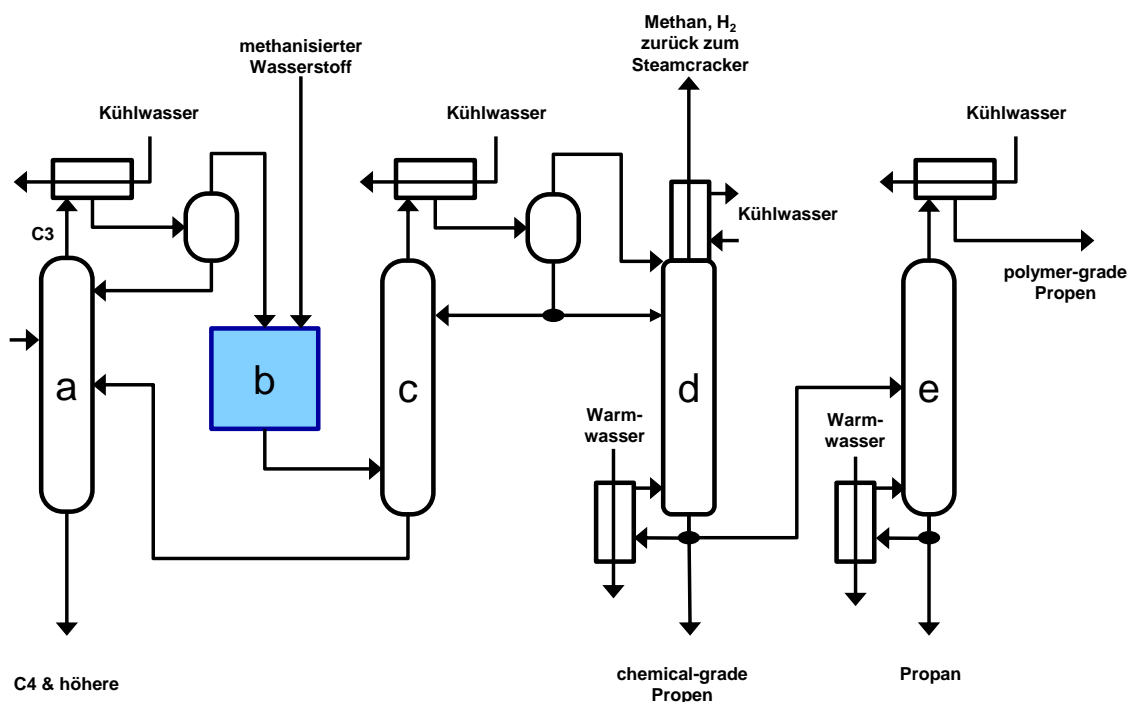


Abbildung 14: Fließbild einer Anlage zur Aufarbeitung des C3-Stroms aus dem Steamcracker.<sup>[14]</sup>

a) Depropanizer, b) C3 Hydrierung, c) Oligomerwäscher, d) C3 Stripper, e) C3 Splitter.

### 2.2.2. Bruttoreaktionen

Wie im vorherigen Abschnitt beschrieben, hat sich die Selektivhydrierung von Propin als Prozess der Wahl zur Herstellung von *polymer-grade* Propen aus dem C3-Schnitt eines Naphtha-Steamcrackers etabliert. Das Reaktionsnetzwerk ist in Abbildung 15 dargestellt. Neben der gewünschten Umsetzung von Propin zu Propen treten weitere Parallel- und Folgereaktionen auf. Dabei kommt es zur Bildung von unerwünschten Nebenprodukten wie Propan, C6-Komponenten und höheren Kohlenwasserstoffen, welche analog zur Acetylenhydrierung auch als Grünöle bezeichnet werden.

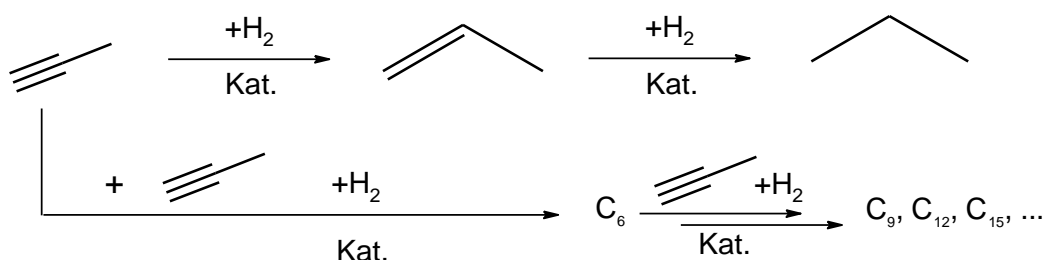


Abbildung 15: Reaktionsnetzwerk der Selektivhydrierung von Propin, bestehend aus Folgehydrierung und parallel ablaufender Bildung von oligomeren Kohlenwasserstoffen C6 und höhere Homologe.

### 2.2.3. Reaktionsmechanismen und kinetische Studien

Grundlagen zum Mechanismus, der Kinetik und den Katalysatoren für die Selektivhydrierung von Acetylen wurden u.a. von *Bond et al.*<sup>[28]</sup> sowie *Sheridan*<sup>[38-39]</sup> erarbeitet. Auch für Propin tätigten sie grundlegende kinetische Untersuchungen.<sup>[40]</sup> Sie experimentierten bereits in den 1950er Jahren mit Nickel-, Platin- und Palladium-Katalysatoren mit der Zielsetzung herauszufinden, inwieweit die Methylgruppe in Propin sterische Störungen verursacht und damit die Reaktionskinetik im Vergleich zu Acetylen beeinflusst. Sie fanden heraus, dass die Reaktion in fast allen Aspekten der Acetylenhydrierung ähnelt. Der einzige bemerkenswerte Unterschied wurde darin gesehen, dass die Ni-katalysierte Reaktion weniger stark dazu neigt Polymerisationsprodukte von Propin im Vergleich zur Acetylenreaktion auszubilden. Daher wurde postuliert, dass die Ähnlichkeiten darauf hindeuten, dass der Reaktionsmechanismus im Wesentlichen derselbe sei wie bei der Acetylenhydrierung.

Weitere ausführliche Studien zur Kinetik wurden in den 1960er Jahren von *Mann* und *Khulbe* durchgeführt und veröffentlicht. Darin beschreiben sie die Kinetik der Propinhydrierung mittels geträgerten sowie nicht geträgerten Nickelkatalysatoren und die Wirkung verschiedener Variablen auf die Selektivität der Reaktion.<sup>[41]</sup> Nicht geträgerte Ni-, Co- und Fe-Katalysatoren wurden ebenfalls beschrieben.<sup>[42-43]</sup> In einer abschließenden Publikation der Reihe wurden Pt, Pd, Ir und Rh als Katalysatormetalle untersucht und als hoch aktiv sowie

---

stabil über einen Zeitraum von mehreren Tagen beschrieben.<sup>[44]</sup> Die Reaktionsordnungen in allen untersuchten Systemen wurden erster Ordnung bezüglich Wasserstoff und nullter oder leicht negativer Ordnung bezüglich Propin bestimmt.

*Jackson* et al. führten in den 1990er Jahren ebenfalls Untersuchungen zur Propinhydrierung durch.<sup>[45-46]</sup> Sie beobachteten in ihren Versuchen eine Einlaufphase, in der sich Kohlenstoffablagerungen auf den verwendeten Pd-Katalysatoren bildeten. Nach Erreichen des stationären Zustandes ermittelten sie Ordnungen für Wasserstoff von 1,3 auf Pd/Zirkonia und 0,6 auf Pd/Silica. Die Ordnung hinsichtlich Propin variierte zwischen 0,0 und 0,4. Durch Analyse der Oberflächenspezies mittels Infrarotspektroskopie konnten sie die Existenz von horizontal als auch vertikal gebundenen Propinspezies nachweisen.

Aus den IR-Spektren konnten drei Spezies identifiziert werden, (i) ein di-sigma-gebundenes Propen, (ii) Propyliden und (iii) ein sigma/pi-gebundenes Propin. Dies steht in guter Übereinstimmung zu Untersuchungen an Ethen, bei dem ebenfalls mehrere solcher Spezies nachgewiesen werden konnten.<sup>[47]</sup> Aus diesen Beobachtungen leiten *Jackson* et al. ein mechanistisches Schema ab, das in Abbildung 16 zu sehen ist. Die in den IR-Spektren beobachteten Spezies (i), (ii) und (iii) sind entsprechend nummeriert. Während der horizontal dargestellte Reaktionspfad die Bildung von Propen repräsentiert, bildet der erste vertikal dargestellte Reaktionspfad den Mechanismus der Propylidenbildung ab. Der zweite vertikal abgebildete Reaktionspfad stellt die Bildung des di-sigma-adsorbierten Propens dar, dessen weitere Hydrierung zur Bildung von Propan führt. Da dieses Schema sowohl für die Ethen- als auch für die Propinhydrierung über Metalle der Gruppe 8-10 geeignet ist, schlussfolgern *Jackson* et al., dass es für die Hydrierung von endständigen Alkinen allgemein anwendbar sei.

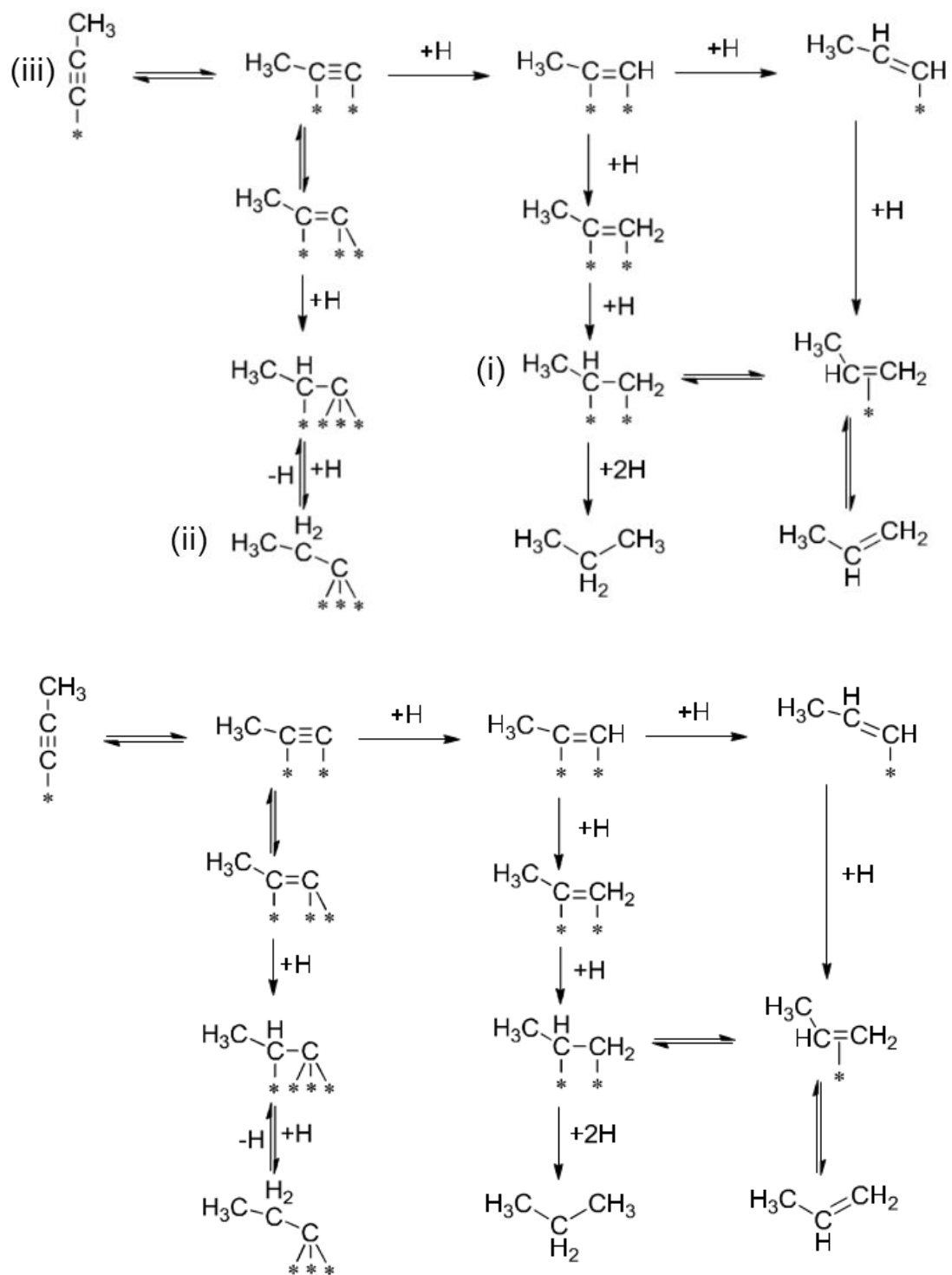


Abbildung 16: Mittels IR-Spektroskopie nachgewiesene Adsorptionen von Propin an Palladium.<sup>[46, 48]</sup>

#### 2.2.4. Katalysatoren für die Selektivhydrierung von Propin

Die Verwendung von festen Katalysatoren hat einen wichtigen Stellenwert in der chemischen Technologie. Ungefähr 80 % aller katalytischen Prozesse werden mit solchen Feststoffen durchgeführt. Homogene Katalysatoren, die in der Reaktionsphase gelöst vorliegen, werden in ca. 15 % der Fälle angewendet. Und weitere 5 % werden durch Biokatalysatoren abgedeckt.<sup>[24]</sup> Im Hinblick auf den industriellen Einsatz werden neben Aktivität und Selektivität weitere Anforderungen an heterogene Katalysatoren gestellt. So sind chemische und mechanische Stabilität sowie eine geeignete Form und Struktur wichtige Aspekte und beeinflussen die Standzeit der Katalysatoren.<sup>[49]</sup> So kann beispielsweise die Wahl einer ungünstigen Form oder die Verwendung eines Katalysators mit schlechter mechanischer Stabilität einen frühzeitigen Katalysatorwechsel notwendig machen und somit zur Anlagenabschaltung führen. Diese Parameter haben somit einen enormen Einfluss auf die Wirtschaftlichkeit des Betriebs eines katalytischen Prozesses. Auch Stoff- und Wärmetransport gehören zu den wichtigsten Größen, die Einfluss auf die Leistung eines Katalysators nehmen. Für die Entwicklung eines festen Katalysators ist es daher erforderlich, neben den Leistungsmerkmalen, diese weiteren Parameter einzubeziehen.

#### Heterogene Hydrierkatalysatoren

Hydrierreaktionen werden heute im industriellen Maßstab oftmals mit geträgerten (Edel)-Metallkatalysatoren durchgeführt. Dabei ist es schon allein aus Kostengründen wichtig, dass das Metall hochdispers auf dem Trägermaterial verteilt vorliegt, um so möglichst vollständig zur Reaktion an der Oberfläche zur Verfügung zu stehen. Häufig werden die Metalle der 10. Gruppe des Periodensystems (Ni, Pd, Pt) eingesetzt. Welches Metall bevorzugt ausgewählt wird, hängt stark von der Zielsetzung der zu katalysierenden Reaktion ab. Nickel gehört zu den preiswerten Metallen, die industriell für Hydrierkatalysatoren verwendet werden. Es wird vor allem, als Raney-Nickel, für die Hydrierung von Carbonyl-Funktionen (Aldehyden, Ketonen) sowie die Hydrierung von Nitrilen zu Aminen eingesetzt.<sup>[4]</sup> Kupferkatalysatoren finden Einsatz bei der Hydrierung von Estern. Rhodium- und Rutheniumkatalysatoren werden ebenfalls häufig eingesetzt, vor allem bei der Hydrierung von aromatischen Doppelbindungen. Rhodiumkatalysatoren benötigen dazu im Vergleich zu Rutheniumkatalysatoren nur relativ milde Bedingungen.<sup>[4]</sup> Cobalt wird beispielweise bei der Hydrierung von Nitrilen eingesetzt. Aufgrund seiner geringen Reaktivität die C=C-Doppelbindung zu hydrieren, können so ungesättigte Amine erhalten werden. Platinkatalysatoren sind sehr aktiv in der Hydrierung von C=C, C=N und C=O-Doppelbindungen. Im Gegensatz zu Palladium als Katalysatormetall spielt dabei Isomerisierung keine große Rolle.<sup>[4]</sup>

---

## Katalysatoren für die Selektivhydrierung von Alkinen

Die in dieser Arbeit behandelte selektive Hydrierung von Propin bzw. ganz allgemein die Semihydrierung von Alkinen, geht oft mit einer unerwünschten Isomerisierung und/oder Überreduktion der mit den gleichen Katalysatoren gebildeten Alkenen einher.<sup>[50]</sup> Dies kann durch die Wahl geeigneter Katalysatoren vermieden oder zumindest unterdrückt werden. Die Entwicklung selektiver Hydrierkatalysatoren für alkinische Dreifachbindungen reicht bis in das Jahr 1874 zurück.<sup>[51]</sup> In dieser ersten Arbeit wurde Acetylen an „*platinum black*“ (feines, schwarzes Platinpulver) zu Ethen und Ethan umgesetzt. Einige Jahre später entdeckte der französische Chemiker *Paul Sabatier* (1854 - 1941) ein Verfahren, bei dem ungesättigte organische Substanzen durch Aufnahme von Wasserstoff neue organische Verbindungen bilden. Im Jahr 1899 gelang es ihm Acetylen an Nickel zu hydrieren und 1912 erhielt er schließlich den Nobelpreis für seine Arbeiten zur Hydrierung von Kohlenwasserstoffen an Metallkatalysatoren.<sup>[52-53]</sup>

Seit diesen Arbeiten wurde eine große Anzahl von Studien zur katalytischen Hydrierung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen veröffentlicht. Ein Großteil davon beschäftigt sich mit der Hydrierung von Alkinen, dabei insbesondere mit der Hydrierung von Acetylen.<sup>[45]</sup> Übersichtsartikel sind in der Literatur beispielweise von *McCue* und *Anderson*<sup>[54]</sup> oder *Ravanchi et al.*<sup>[55]</sup> zu finden. *Borodzinski* und *Bond* veröffentlichten zwei sehr umfangreiche Übersichtsartikel in denen sie vor allem auf die Veränderungen des Katalysators während der Reaktion und auf die Kinetik der Acetylenhydrierung in ethenreichen Strömen eingehen.<sup>[56-57]</sup>

## Katalysatoren in der Hydrierung von Propin

Über die Hydrierung von Propin wird zum ersten Mal 1939 von *Conn et al.* berichtet, wobei ein Katalysator mit 10% Pt auf Asbest unter einem Überschuss an Wasserstoff verwendet wird.<sup>[58]</sup> In den folgenden Jahren wurde eine Reihe von Metallen auf ihre Geeignetheit als Katalysatoren in der Selektivhydrierung von Propin durch verschiedene Arbeitsgruppen untersucht und veröffentlicht. Darunter sind Ni, Zn, Cd, Ca, Ba oder auch Mg als Aktivkomponente zu finden, die auf verschiedenen Trägermaterialien wie Silicium- oder Aluminiumoxid aufgebracht wurden. Eine nicht abschließende Literaturübersicht ist bei *Godínez* zu finden.<sup>[59]</sup> *Bond* und *Sheridan* nutzten in den 1950er Jahren Ni, Pd und Pt als Katalysatormetalle für ihre Studien und stellten dabei fest, dass Pd und Pt zwar schneller desaktivierten als Ni, dafür aber eine höhere Aktivität als dieses aufweisen.<sup>[40]</sup>

Aus der Vielzahl der Studien kristallisierte sich im Laufe der Zeit heraus, dass Pd bis heute als das aktivste und selektivste Metall für die Hydrierung von Alkinen zu den korrespondierenden Alkenen angesehen werden kann.<sup>[3, 30, 50]</sup> Aufgrund der Neigung zur Isomerisierung wird das Pd-Metall aber in der Regel nicht alleine eingesetzt. Stattdessen wird dem Katalysator ein

---

Zweitmetall hinzugefügt, das auch als Cokatalysator oder einfach als Promotor bezeichnet wird und die Aktivität, Selektivität und Stabilität des Katalysators verändert.<sup>[57, 60]</sup> Typische Vertreter dieser Zweitmetalle sind Cu, Ag, Au oder auch Zn, Sn, Bi, Ga sowie Na und K.<sup>[50, 61]</sup> Heutzutage werden in der industriellen Selektivhydrierung fast ausschließlich solche bimetalischen Katalysatoren verwendet, denn sie ermöglichen einen effizienteren und wirtschaftlicheren Prozess als monometallische Katalysatoren.<sup>[62]</sup>

### Schalenkatalysatoren

Bei den meisten technisch wichtigen katalytischen Reaktionen ist es das Ziel, aus den Edukten ein Wertprodukt in möglichst hoher Ausbeute zu erzeugen. Problematisch für diese Zielsetzung ist es, wenn das Wertprodukt am gleichen Katalysator jedoch zu unerwünschten Stoffen weiterreagieren kann. Bei der Verwendung von porösen Katalysatoren kann es daher vorkommen, dass die erreichbare Ausbeute am Wertprodukt durch den mit der chemischen Reaktion gekoppelten Stofftransport im Porengefüge des Katalysators negativ beeinflusst wird. Dieser Einfluss lässt sich vermindern, indem die für den Stofftransport charakteristische Länge, beispielsweise durch Verkleinerung des Durchmessers der Katalysatorpartikel, reduziert wird. Üblicherweise werden in der chemischen Industrie heterogene Katalysatoren nicht als Pulver sondern als Formkörper, beispielsweise Kugeln oder Zylinder,<sup>[63]</sup> eingesetzt, um v.a. Druckverluste über die Katalysatorschüttung im Reaktor zu verringern.<sup>[49]</sup> Bei Festbettreaktoren sind daher einer Verkleinerung der Formkörper Grenzen gesetzt.

Einen Ausweg bieten sogenannte Schalenkatalysatoren, die den Einfluss von Stoff- und auch Wärmetransport minimieren. Bei Schalenkatalysatoren, auch *egg-shell*-Katalysatoren genannt, ist die katalytisch wirksame Aktivkomponente in einer dünnen Schicht im äußeren Bereich der aus einem meist niedrig- oder unporösen Trägermaterial (beispielsweise aus Aluminium- oder Siliziumoxid) bestehenden Formkörper aufgebracht (vgl. Abbildung 17 a).<sup>[64-65]</sup> Typischerweise ist diese Schale aus aktivem Material nur wenige hundert Mikrometer dick.<sup>[49]</sup> Die Reaktanden diffundieren schnell durch diese Schicht, so dass die Verweilzeit an der aktiven Oberfläche sehr kurz ist. Schalenkatalysatoren finden breite Anwendung bei kinetisch schnellen Reaktionen, wie partieller Oxidation und selektiver Hydrierung. So ist es möglich die Selektivität der Reaktion zu steigern, wenn z.B. wie in der Selektivhydrierung von Alkinen, die Weiterreaktion des Alkens durch die kurze Verweilzeit im katalytisch aktiven Bereich unterdrückt wird.<sup>[66-68]</sup> Darüber hinaus würde bei Reaktionen, bei denen die Porendiffusion einen limitierenden Faktor darstellt, das Innere der Katalysatorformlinge nicht vollständig für die eigentliche Reaktion genutzt werden. Durch Anwendung von Schalenkatalysatoren kann in diesen Fällen Aktivkomponente und damit Rohstoffkosten in der Herstellung der Katalysatoren eingespart werden.



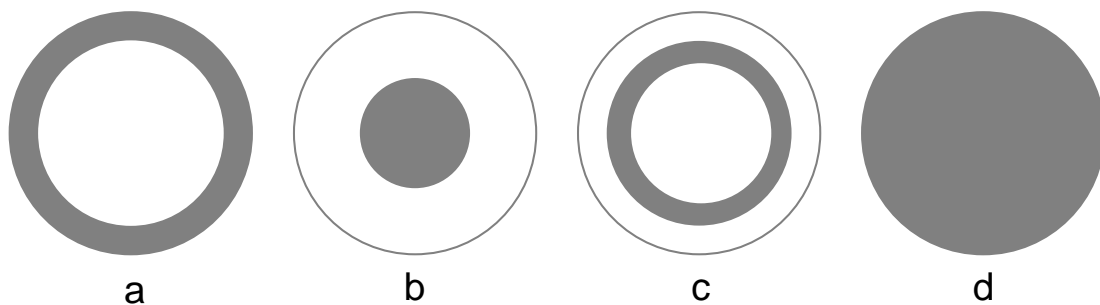


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Verteilung eines Aktivmetalls (grau) auf einem Trägermaterial (weiß). Querschnitte durch kugelförmige Pellets von a) *egg-shell*-Katalysator, b) *egg-yolk*-Katalysator, c) *egg-white*-Katalysator, d) durchgetränkter Katalysator.<sup>[69]</sup>

Neben dem klassischen Schalenkatalysator gibt es noch weitere Möglichkeiten der Metallverteilung entlang des Trägermaterials (Abbildung 17).<sup>[69]</sup> Je nachdem welche Anforderungen an den Katalysator, bedingt durch das Zusammenspiel von Reaktionskinetik und Transportvorgängen, gestellt werden, ist die ein oder andere Ausprägungsform vorteilhaft. Unterliegt der Katalysator während des Einsatzes im Prozess mechanischer Abrasion, wie beispielsweise in Wirbelschichtreaktoren, ist es günstig, wenn das Aktivmetall vor allem im Inneren des Formkörpers und somit geschützt vorliegt. Diese *egg-yolk*-Katalysatoren sind darüber hinaus auch vorteilhaft, wenn Katalysatorgifte nicht vermieden werden können, der innere Bereich für diese aber nicht zugänglich ist. Auch eine Kombination der beiden genannten Verteilungen als *egg-white*-Katalysatoren ist bekannt.

Wie bereits beschrieben, werden Schalenkatalysatoren vorzugweise eingesetzt, wenn aufgrund einer Diffusionslimitierung der Reaktion ein geringer Katalysatornutzungsgrad  $\eta$  in durchgetränkten Katalysatoren vorliegen würde. Durch die schnellere Reaktion im Vergleich zur Diffusionsgeschwindigkeit würden Edukte nicht bis in den Kern des Katalysatorpellets eindringen, da sie bereits abreagiert sind. Die Aktivkomponente im Inneren würde somit nicht genutzt. Zur Beschreibung dieses Zusammenspiels kann der Thiele-Modul  $\Phi$  (2.1) herangezogen werden. Er beschreibt als dimensionslose Kennzahl das Verhältnis zwischen Reaktionsrate und Diffusionsgeschwindigkeit. Für den Thiele-Modul besteht jeweils eine Abhängigkeit von der Reaktionsordnung  $m$  und der Katalysatorgeometrie, hier gezeigt für kugelförmige Partikel mit Radius  $r_p$ . Für den Fall einer Reaktion erster Ordnung ergibt sich der Katalysatornutzungsgrad  $\eta$  einer Katalysatorkugel nach Gleichung (2.2). Hieraus ergeben sich für bestimmte Bereiche des Thiele-Moduls die Vereinfachungen nach Gleichung (2.3) bzw. (2.4). Liegt eine Diffusionslimitierung vor, wird der Thiele-Modul groß und der Porennutzungsgrad damit kleiner als 1. Das bedeutet, dass die innere Oberfläche des

Katalysators nicht mehr vollständig genutzt wird. In diesen Fällen können Schalenkatalysatoren ihr Potenzial ausspielen.

$$\Phi = r_p \sqrt{\frac{k_s \cdot S_V \cdot c_s^{m-1}}{D_{eff}}} \quad (2.1)$$

$$\eta = \frac{r_{eff}}{r_s} = \frac{3}{\Phi} \left( \frac{1}{\tanh \Phi} - \frac{1}{\Phi} \right) \quad (2.2)$$

$$\text{für } \Phi > 3 \quad \eta \approx \frac{3}{\Phi} \quad (2.3)$$

$$\text{für } \Phi < 0,3 \quad \eta \approx 1 \quad (2.4)$$

- $k_s$  Geschwindigkeitskonstante an der Katalysatoroberfläche
- $S_V$  spezifische innere Oberfläche der Katalysatorkugel
- $c_s$  Konzentration der reagierenden Komponente an der äußeren Katalysatoroberfläche
- $D_{eff}$  effektiver Diffusionskoeffizient für die reagierende Komponente
- $r_s$  Reaktionsgeschwindigkeit an der Katalysatoroberfläche
- $r_{eff}$  effektive Reaktionsgeschwindigkeit

Wie sich die Eindringtiefe der aktiven Komponente bzw. die Schalendicke auf die Aktivität und vor allem die Selektivität auswirkt, wurde von *Haas* und *Gaube* am Beispiel der Selektivhydrierung von 1,3-Cyclooctadien untersucht.<sup>[70]</sup> Da die Adsorptionskonstante des Cyclooctens deutlich kleiner ist als die des Edukts 1,3-Cyclooctadien, wird die Folgehydrierung unterdrückt, solange genügend Edukt vorhanden ist. Kommt es in Folge einer Diffusionslimitierung zu einer Verarmung des Edukts entlang der katalytisch aktiven Schicht, so steigt die Wahrscheinlichkeit der Adsorption von Cycloocten, welches mit dem nicht diffusionslimitierten Wasserstoff zum unerwünschten Folgeprodukt Cyclooctan weiterreagieren kann und somit zum Verlust an Selektivität führt. Durch eine geeignete Schichtdicke des katalytisch aktiven Pd sowie des Wasserstoffpartialdrucks kann die Folgehydrierung effektiv unterdrückt werden. Pd-Schalenkatalysatoren, die in der selektiven Hydrierung eingesetzt werden, weisen typischerweise eine Schalendicke von 20 - 100 µm auf.

Für die Präparation von Schalenkatalysatoren bieten sich die verschiedenen Imprägniertechniken an. Die Imprägnierung durch *incipient-wetness* oder *pore-filling-impregnation* eines Trägers mit einer Lösung eines aktiven Katalysatorvorläufers und anschließender Trocknung ist ein häufig verwendetes Herstellungsverfahren für geträgerte

---

Katalysatoren. Mit einer auf der Oberfläche des Trägers adsorbierenden Precursorlösung kann die Verteilung des aktiven Materials innerhalb des Formkörpers gesteuert werden. Verwendet man dabei Mengen, die nicht ausreichen um die gesamte Oberfläche des Trägers vollständig zu bedecken, führt die Imprägnierung zur Abscheidung der Aktivkomponente am äußeren Rand des Formkörpers.<sup>[71]</sup> Weitere entscheidende Einflussfaktoren zur Steuerung sind u.a. das verwendete Trägermaterial bzw. dessen isoelektrischer Punkt, das Lösungsmittel, der verwendete Metallprecursor, der pH-Wert der Lösung sowie die Einwirkzeit und die Trocknungsbedingungen.<sup>[69, 72-74]</sup>

Die Herstellung von Schalenkatalysatoren für die Selektivhydrierung wird auch in der Patentliteratur beschrieben. Die Verfahren zum Aufbringen eines Palladiummaterials auf einen Träger umfassen dabei zum einen das Tränken,<sup>[75]</sup> auch in mehrstufigen Schritten,<sup>[76]</sup> wobei der Träger einer meist wässrigen Lösung der Palladiumverbindung zugesetzt und die Adsorptionswirkung des Trägers ausgenutzt wird. Zum anderen werden auch das Eintauchen und Imprägnieren beschrieben,<sup>[75]</sup> wobei das Porenvolumen des Trägers mit einer wässrigen Lösung der Palladiumverbindung gefüllt wird, um physikalisch die Palladiumverbindung zu tragen. Das Aufbringen der Aktivkomponente mittels *incipient-wetness*-Methode, bei der nur ein Teil des möglichen Porenvolumens mit Precursorlösung getränkt wird, ist ebenfalls dargestellt.<sup>[77]</sup> In einer weiteren Patentanmeldung wird als bevorzugte Technik eine Imprägnierung beschrieben, bei der das Ausmaß der Penetration des Aktivmetalls Pd durch Anpassung des Säuregehalts der Lösung mit Salzsäure gesteuert wird.<sup>[78]</sup> Weitere Patente beschreiben das Aufsprühen von Suspensionen von katalytisch aktivem Material in leicht verdampfenden Flüssigkeiten auf bewegte Trägerteilchen.<sup>[75, 79]</sup> Für die Bewegung/Umwälzung der Katalysatorträgerformkörper werden spezielle Vorrichtungen, wie etwa ein Fließbett mit elliptisch oder ringförmig umlaufenden Formkörpern beschrieben.<sup>[80]</sup>

### **Katalytisch aktive Membranen**

Der Einsatz von anorganischen Membranen mit verschiedenen Edelmetallen<sup>[81-84]</sup> oder auch von organischen Membranen mit eingebrachten katalytischen Zentren<sup>[85-86]</sup> ist für die heterogene Katalyse in der Literatur beschrieben. Der konvektive Transport in und durch die Membran anstelle einer nicht einfach regelbaren und langsameren Diffusion in den Poren von Katalysatorformkörpern ist die Motivation für die Forschung auf diesem Gebiet. Neuen Schwung brachten in den vergangenen Jahren vor allem Verbesserungen hinsichtlich der Membranen. Spezielle Polymere und neue anorganische Materialien sowie technologische Fortschritte bei modernen Beschichtungsverfahren haben hierzu beigetragen.

Auch für die selektive Hydrierung von Propin wurde die Verwendung von Membranen wissenschaftlich untersucht. *Beyer* und *Mähr* beschreiben in ihren Arbeiten die Synthese und

Charakterisierung von Polymermembranen aus vernetzter Polyacrylsäure, in die Pd-Partikel von einigen wenigen Nanometern Durchmesser eingebracht und so immobilisiert wurden.<sup>[87-88]</sup> Die Testung dieser Membran auf ihre Eignung in der selektiven Hydrierung von Propin wurde von Gröschel durchgeführt.<sup>[89]</sup> Dabei wurden der Einfluss der Porosität, der Katalysatorbeladung und der Flussrate auf das katalytische Verhalten untersucht. Der für eine Folgereaktion typische Zusammenhang eines sinkenden Umsatzes bei steigender Selektivität konnte beobachtet werden. Im Vergleich zu einem Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schalenkatalysator zeigt der Membran-Katalysator vergleichbar hohe Umsätze (85 %) und Selektivitäten zu Propen (88 %) und beweist damit seine Geeignetheit (vgl. Abbildung 18).

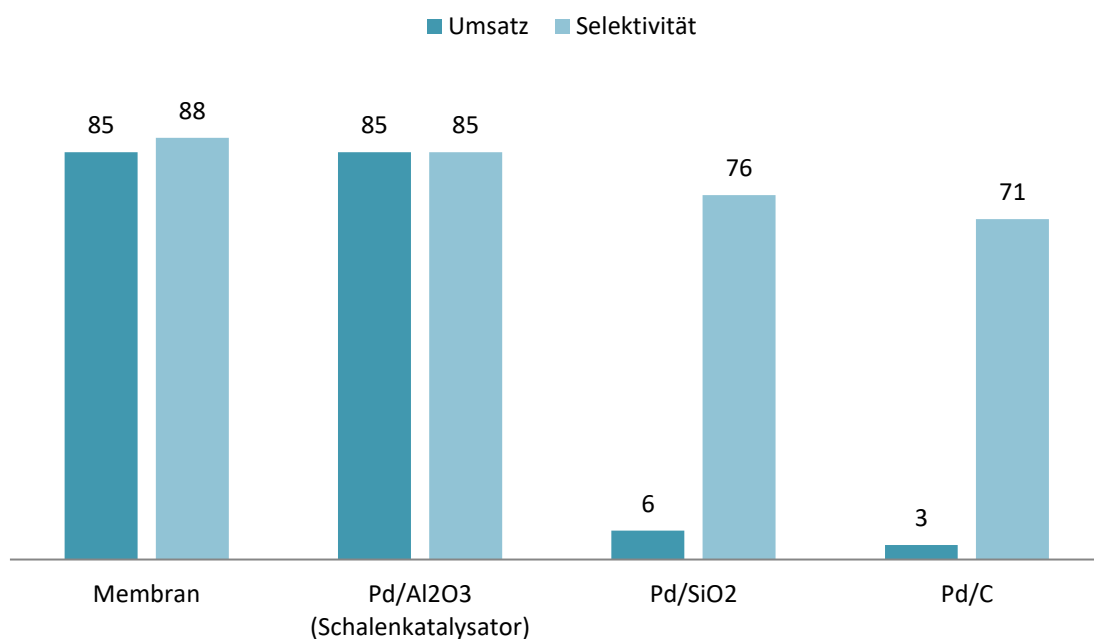


Abbildung 18: Vergleich der katalytischen Performance eines Membrankatalysators mit kommerziellen Pd-Katalysatoren in der Selektivhydrierung von Propin.<sup>[89]</sup> Die absolute Menge Pd (2,7 mg) sowie Verweilzeit von 4 Sekunden und Temperatur von 298 K wurde einheitlich gewählt.

### 2.2.5. Desaktivierung und weitere Herausforderungen

Betreiber von industriellen C<sub>3</sub>-Hydrieranlagen stehen hinsichtlich eines optimalen Betriebs einer Reihe von Herausforderungen gegenüber. Eine C<sub>3</sub>-Hydrieranlage muss, wie auch die Anlagen für die Acetylenhydrierung, routinemäßig in der Lage sein, mit Rohstoffströmen umzugehen, die aufgrund der vorgeschalteten Betriebskomplexitäten sowohl im MAPD-Gehalt als auch im Volumenstrom variieren können. Gleichzeitig soll die Gewinnung von spezifikationsgerechtem olefinischem Produkt maximiert werden. Selbstverständlich müssen die Anlagen trotz der Gefahr von thermischen Runaways, die durch nicht routinemäßigen Betrieb oder schlechte Reaktorregelung verursacht werden können, sicher funktionieren. Die

Aktivität und Selektivität der Katalysatoren sollen durch die Betriebsführung allerdings nicht negativ beeinflusst werden. Ansonsten droht die Bildung von Nebenprodukten (Oligomeren) und damit ein Verlust der Olefinausbeute sowie verkürzte Standzeit durch Desaktivierungsprozesse.

Unter Desaktivierung versteht man die Abnahme der Aktivität eines Katalysators mit fortschreitender Reaktionsdauer bzw. Standzeit im Prozess.<sup>[90]</sup> Sehr häufig ist dieser Vorgang auch von einer Selektivitätsverschlechterung begleitet. In günstigen Fällen verläuft die Desaktivierung sehr langsam, wie beispielsweise bei der Ammoniak- oder Methanolsynthese. Das Sintern der Katalysatorpartikel findet so langsam statt, dass diese eine Lebensdauer von bis zu 10 Jahren erreichen können.<sup>[90]</sup> Desaktivierungsprozesse können allerdings auch sehr schnell verlaufen. Als industriell wichtiges Beispiel sei hier das katalytische Cracken, bei dem die Verkokung der Zeolith-Katalysatoren innerhalb weniger Sekunden erfolgt, genannt.<sup>[91]</sup> Bei industriellen Verfahren wird daher viel Aufwand betrieben, um die Katalysator-desaktivierung nach Möglichkeit zu verhindern oder zumindest zu verlangsamen. Da eine Desaktivierung die Notwendigkeit mit sich bringt das Katalysatormaterial in regelmäßigen Abständen wechseln zu müssen, was mit Produktionsausfällen und ggfs. zusätzlichen Kosten für eine frische Katalysatorcharge einhergeht, sind diese Vorgänge direkt mit der Wirtschaftlichkeit eines Prozesses verbunden.

Die wichtigsten Typen der Desaktivierung von heterogenen Katalysatoren sind schematisch in Abbildung 19 dargestellt. Dies sind die Vergiftung der katalytisch aktiven Oberfläche, die Bildung von Ablagerungen (Fouling), die thermische Zersetzung (Sintern) sowie der Austrag der Aktivkomponente (Leaching) und der mechanische Abrieb.<sup>[91]</sup>

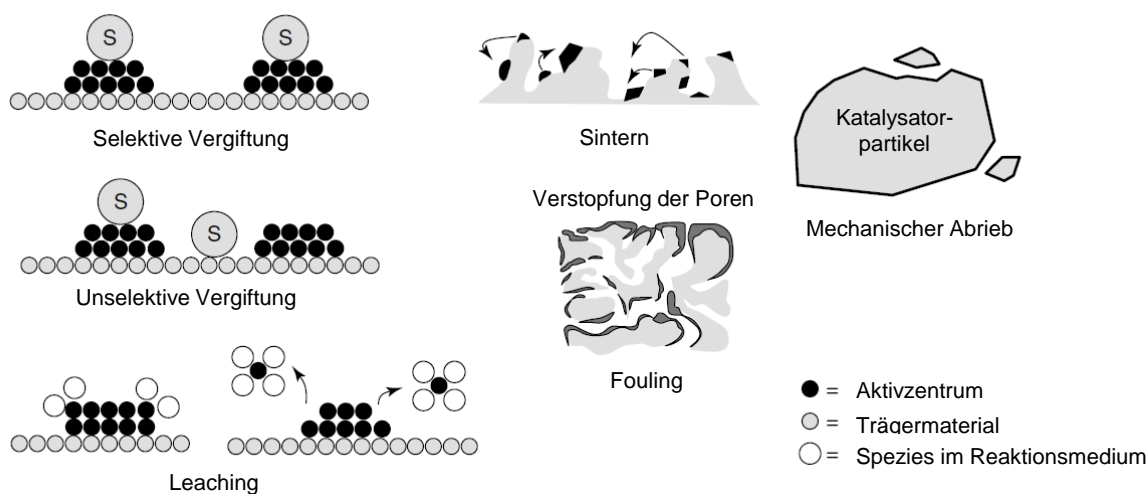


Abbildung 19: Darstellung der wichtigsten Desaktivierungsvorgänge bei heterogenen Katalysatoren.<sup>[91]</sup>

---

Eine häufige Ursache der Desaktivierung von heterogenen Katalysatoren bei der Reaktion in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen ist die Bildung von kohlenstoffreichen Ablagerungen (Fouling), welche die katalytisch aktive Oberfläche bedecken und die Aktivzentren damit unzugänglich für die Reaktion machen. Ihre Bildung ist dabei stark von den verwendeten Katalysatoren, den Reaktionsbedingungen, aber auch der Reaktion selbst abhängig. In fortgeschrittenen Stadien kann es sogar zum Zerfall der Katalysatorpartikel und damit zu Verstopfung von Hohlräumen im Reaktor kommen. Der Mechanismus der Bildung höherer Kohlenwasserstoffe kann analog einer Polymerisation aufgefasst werden, welche über einen Carbenium-Mechanismus abläuft und durch saure Zentren beispielsweise auf dem Trägermaterial begünstigt wird.<sup>[92]</sup>

In der Selektivhydrierung von Acetylen an Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schalenkatalysatoren ist die Bildung und Abscheidung von höheren Kohlenwasserstoffen, auch Grünöle genannt, und von Koks auf dem Katalysator als wichtigster Desaktivierungsmechanismus bekannt.<sup>[93-97]</sup> Auch für die Propinhydrierung sind solche Ablagerungen bekannt.<sup>[45, 98-101]</sup> Die Desaktivierung in der Selektivhydrierung von Acetylen verläuft laut *Ahn et al.* in drei Phasen.<sup>[102]</sup> In der ersten Phase lagern sich große Mengen an 1,3-Butadien und Butenen an der Katalysatoroberfläche ab, die als Vorläufer für die Grünölbildung bekannt sind.<sup>[103]</sup> In der zweiten Phase polymerisieren diese zu Grünölen weiter und wandern vom Pd auf die Trägeroberfläche. Durch eine Blockierung der Katalysatorporen sowie der limitierten Diffusion des Wasserstoffs im Grünölfilm wird in der dritten Phase die Aktivität der Katalysatoren deutlich gesenkt. Für die Propinhydrierung dürften sich diese Vorgänge ähnlich verhalten.

Als Folge der auftretenden Desaktivierung müssen die Katalysatoren in der Selektivhydrierung etwa alle 6 Monate regeneriert werden.<sup>[104]</sup> Die desaktivierten Katalysatoren werden bei maximal 500 °C im Luftstrom behandelt, um die Kohlenwasserstoffablagerungen abzubrennen.<sup>[105]</sup> Allerdings führt diese thermische Belastung zu einer Sinterung der Metallpartikel und somit zu einem Verlust an Aktivität, weshalb sie nicht beliebig oft wiederholt werden kann. Nach etwa 5 bis 7 Jahren müssen die Katalysatoren ausgewechselt werden. Gelingt es die Desaktivierung durch die Bildung von Grünölen und Koks zu verlangsamen, so können die Katalysatorstandzeiten verlängert und damit die Wirtschaftlichkeit verbessert werden. Eine Möglichkeit hierzu ist die Verwendung von  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> als Trägermaterial, um die Anzahl *Brönsted*-saurer Zentren zu minimieren und so die Bildung der höheren Kohlenwasserstoffe zu unterdrücken. Auch die Zugabe eines Zweitmetalls zu einem Pd-Katalysator führt zu einer verringerten Bildung der oligomeren Kohlenwasserstoffablagerungen.<sup>[56-57]</sup>

---

Eine wichtige Stellgröße im Betrieb von C3-Konvertern ist das Wasserstoff/MAPD-Verhältnis. In vielen Anlagen ist dieses Verhältnis aufgrund der zur Verfügung stehenden Technik und des Alters der Anlagen aber nicht immer ausreichend gut erfasst und damit nur bedingt regelbar.<sup>[106]</sup> Eine schlechte Regelung des Wasserstoff/MAPD-Verhältnisses kann sich in vielfältiger Weise negativ auswirken. Bei zu geringem Wasserstoffanteil kann es zu einem Durchbruch von MAPD und damit zu einem nicht spezifikationsgerechten Produktstrom kommen. Bei zu hoher Wasserstoffkonzentration wird die Folgehydrierung zu Propan begünstigt. Damit sinkt die Selektivität und es werden geringere Propenausbeuten erreicht. Mit der erhöhten Propanbildung sind erhöhte Rückführungsströme des Propanes in den Cracker und damit auch Kosten verbunden. Auch eine erhöhte Grünölbildung und eine damit schneller fortschreitende Desaktivierung des Katalysators können durch eine schlechte Regelung bedingt sein.

Schnelle Änderungen der Zusammensetzung im Zulaufstrom verschärfen die Problematik zusätzlich. Dazu gehören ebenso Änderungen im MAPD-Gehalt so wie auch der plötzlich erhöhte Gehalt an Schwersieder („Heavy Ends“) und Butadien aus vorgelagerten Fraktionierungsschritten. Vor allem dann, wenn die Reaktionszeit herkömmlicher Analysatoren nicht ausreichend ist, um die Änderungen zu verfolgen und somit nicht gegengesteuert werden kann, können die Änderungen in der Zusammensetzung des Zulaufstroms kritisch für die Selektivität des Prozesses sein.

Darüber hinaus gehören zu den Problemen im Zusammenhang mit C3-Hydrierungsanlagen die stark exotherme Hydrierung der MAPD-Komponenten in Verbindung mit dem Vorhandensein von Schwersiedern im Zulauf. Dies führt zu einer beschleunigten Nebenproduktbildung und damit zu einer kürzeren Katalysatorstandzeit. In der Praxis wird dem meist durch eine gezielte Überhydrierung vorgebeugt, die allerdings in der Regel über einen längeren Zeitraum durchgeführt werden muss und zu Ausbeuteverlusten führt.<sup>[106]</sup>

Des Weiteren erfordert die Betriebssicherheit eine strenge Kontrolle der bei der C3-Hydrierung auftretenden Exothermie. Dies wird üblicherweise durch das teilweise Zurückführen des Produktstroms erreicht, um so den MAPD-Gehalt im Zulauf zu begrenzen. Die genaue Steuerung der Rückführung ist entscheidend, um nicht unnötig große Ströme im Kreis zu führen und damit höhere Energiekosten zu verursachen.<sup>[106]</sup>

Anlagen, in denen die MAPD-Hydrierung in der Gasphase durchgeführt wird, zeigen darüber hinaus den Nachteil schlechterer Selektivitäten und damit nur geringerer Propen-Zugewinne im Vergleich zur Flüssigphasenhydrierung. Sogar Nettoverluste hinsichtlich Propen werden beobachtet.<sup>[106]</sup> Auch die starke Bildung von Grünölen und die damit kürzere Standzeit der Katalysatoren ist ein häufiges Phänomen bei diesen Anlagen.

## 2.2.6. Alternative Abtrennung und Verwendung von Propin

Eine Möglichkeit Propin und Propadien abzutrennen und nutzbar zu machen ist die Lösemittlextraktion mit organischen Lösemitteln wie Dimethylformamid (DMF) oder *N*-Methyl-2-pyrrolidon (NMP). In Abbildung 20 ist ein von *Linde* und *Shell* ausgearbeitetes Verfahren gezeigt.<sup>[107-109]</sup> Das Sumpfprodukt des Propen/Propan-Splitters wird dem Depropanizer II zugeführt und von C4+ Spuren befreit. Das Überkopfprodukt wird in den Absorber geleitet und dort das MAPD mit Lösemittel Dimethylformamid extrahiert, bevor es in den jeweiligen Kolonnen gestrippt und so Propadien und Propin gewonnen wird. Um die Ausbeute an Propin zu erhöhen, wird das erhaltene Propadien in einem Reaktor zu Propin an einem heterogenen  $K_2O/Al_2O_3$  Katalysator isomerisiert und in den Depropanizer zurückgeführt. Das hier beschriebene Verfahrenskonzept wurde Stand 2006 allerdings noch nicht im industriellen Maßstab realisiert. Nachteilig auf die Ökonomie der Extraktionsverfahren wirken sich vor allem der Lösemittelverlust nach einigen Zyklen und die schlechte Selektivität der Alkine gegenüber den Alkenen aus.<sup>[110]</sup>

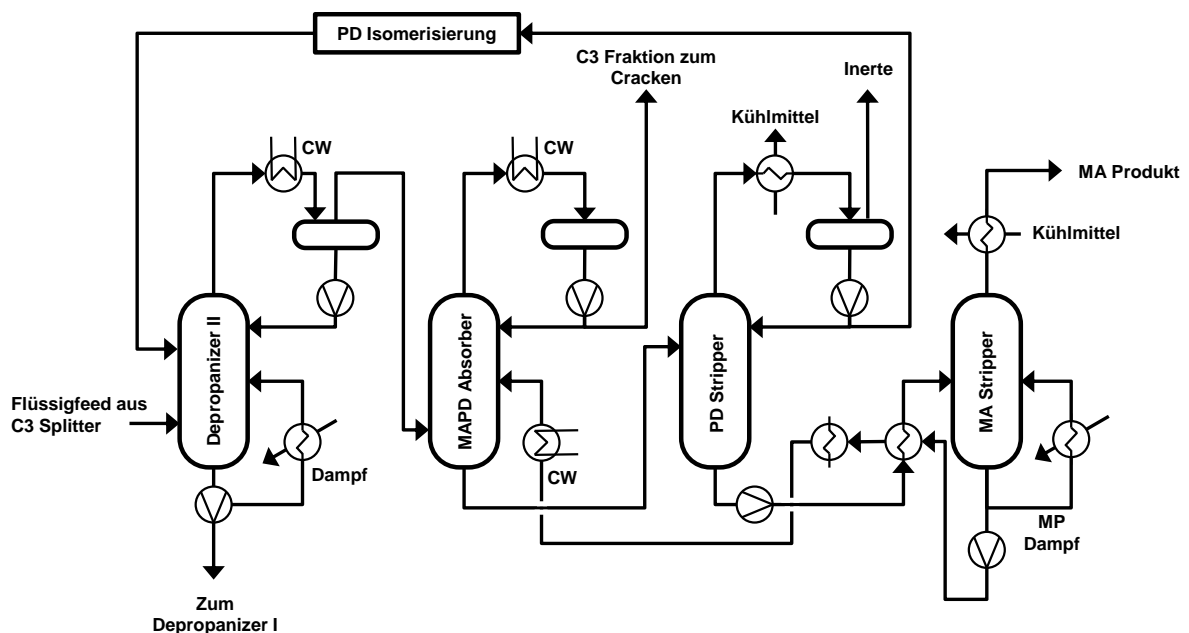


Abbildung 20: Der „Propyne Recovery Process“ nach einem Konzept von *Linde* und *Shell*.<sup>[109]</sup>

Eine weitere Möglichkeit der Abtrennung ist in der Patentliteratur als ein Verfahren zur Entfernung von Propin und/oder Propadien aus einem Propenstrom durch Fraktionierung beschrieben.<sup>[111-112]</sup> In der ersten Stufe wird über Kopf der Kolonne Propen, das frei von MAPD ist, abgetrennt. Das Buten und MAPD enthaltende Sumpfprodukt wird der zweiten Kolonne zugeführt, um dort über Kopf MAPD abzutrennen. Der verbleibende Sumpf enthält das zurückbleibende Buten.



---

Des Weiteren ist die Adsorption an einer Feststoffoberfläche beschrieben.<sup>[113]</sup> Der wasserstofffreie, aufzureinigende Olefinstrom wird dazu durch ein Partikelbett aus heterogenem Adsorptionsmittel, bestehend aus einem Metall (vorzugsweise Cu, Ag, Fe, Ni, Zn, Ru, Pd, Pt), das auf einem Träger mit großer Oberfläche aufgetragen ist, geleitet und die alkinischen Verbindungen daran adsorbiert. Im Anschluss wird das Adsorptionsmittelbett in Gegenwart eines wasserstoffhaltigen Reduktionsgases regeneriert, um so die Freisetzung der enthaltenen alkinischen Verunreinigungen aus dem Adsorptionsmittel zu bewirken.

Wird Propin aus dem C3-Strom mittels eines der Verfahren gewonnen, kann es im Anschluss beispielsweise direkt mit Kohlenstoffmonoxid und Methanol zu Methylmethacrylat (MMA) weiterverarbeitet werden. Auch dazu hat *Shell* einen Prozess ausgearbeitet. Er basiert auf der hocheffizienten Pd-katalysierten Methoxycarbonylierung von Propin unter milden Reaktionsbedingungen (ca. 50 °C, 10 bar CO Druck).<sup>[114-115]</sup>

Darüber hinaus ist die Verwendung von Propin in der organischen Synthese zu nennen.<sup>[116]</sup> Da die häufigste chemische Umwandlung einer C=C-Doppelbindung eine Additionsreaktion ist, ist zu erwarten, dass dasselbe für C-C-Dreifachbindungen gilt. Tatsächlich finden die meisten Alkenadditionen auch mit Alkinen mit ähnlicher Regio- und Stereoselektivität statt. So geht Propin die typischen Additionsreaktionen der Alkine ein. Beispielsweise können Reagenzien wie Halogenwasserstoffe oder Halogene addiert werden. Bei terminalen Alkinen wie Propin sind die Kohlenstoffatome der Dreifachbindung nicht äquivalent und die Addition von Halogenwasserstoffen HX erfolgt nach der *Markovnikov*-Regel, wobei das Halogenid an den am höchsten substituierten Kohlenstoff gebunden wird. Zunächst reagiert das Wasserstoffatom mit den  $\pi$ -Elektronen des Alkins und bindet am terminalen Kohlenstoffatom. Das Halogenatom reagiert mit dem resultierenden Carbokation und bildet das finale Vinylhalogenid. Verläuft die Reaktion über einen radikalischen Mechanismus, wird das Anti-*Markovnikov*-Produkt gebildet. Bei einem Überschuss an HX bilden sich geminale Dihalogenide aus, indem ein zweites HX-Molekül addiert wird.

Bei der Addition von Wasser entstehen Enole, bei denen sich die Hydroxygruppe direkt an einem Kohlenstoffatom der Doppelbindung befindet. Diese Enole lagern zu den entsprechenden Carbonylverbindungen um (Tautomerie). Im Fall von Propin zu Aceton. Die Hydratisierung wird von Hg(II)-Ionen, wie in HgSO<sub>4</sub>, katalysiert.<sup>[116]</sup> Es sind aber auch weitere Katalysatoren auf Basis von Au, Pt und Pd beschrieben.<sup>[117]</sup>

Die Möglichkeit chemische Umwandlungen von kurzkettigen Kohlenwasserstoffen zu höher funktionellen Materialien direkt mit einem komplexen, gemischten Ausgangsmaterial durchführen zu können stellt sich vorteilhaft dar. Denn energieintensive und damit kostenintensive Trennungen der Gemische können entfallen und die Komplexität des

---

Prozesses wird reduziert. *Bruneau et al.* beschreiben eine Methode, die es ermöglicht, Propin aus einem C3-Strom ohne vorherige Auftrennung in Isopropenylester zu überführen.<sup>[118]</sup> Die Reaktion beinhaltet die katalytische Hydrocarboxylierung von Propin und Propadien mit hoher Regioselektivität am internen Kohlenstoffatom. Die resultierenden Produkte sind ausgezeichnete Acylierungsmittel und können unter milden Bedingungen eingesetzt werden. Außerdem verfügen Alkine über eine Form der Reaktivität, die bei Alkenen normalerweise nicht beobachtet wird. Das terminale Wasserstoffatom der Alkynylgruppe zeigt acides Verhalten. Elektronen in s-Orbitalen werden stärker vom Kern angezogen als Elektronen in p-Orbitalen. Als Konsequenz wird ein Atom mit Hybrid-Orbital hohen s-Charakters (z.B. sp 50% s-Anteil) etwas elektronegativer sein als ein gleiches Atom, welches Hybrid-Orbitale mit geringerem s-Anteil besitzt. Der hohe s-Charakter im C-Atom von terminalen Alkinen macht diese also stärker acide als Alkene und Alkane. Die Abspaltung des terminalen Wasserstoffatoms der Alkynylgruppe liefert ein nucleophiles Anion, das mit elektrophilen Kohlenstoffatomen anderer funktioneller Gruppen unter Knüpfung neuer C-C-Bindungen reagieren kann.<sup>[116]</sup>

Weitere Verwendungsmöglichkeiten des Propins wären beispielsweise der Einsatz als Schweiß- oder Schneidgas, unter dem Handelsnamen „MAPP Gas“ oder „Tetrene“ in einer Mischung mit Propan. Dabei werden Brenntemperaturen von knapp unterhalb 3000 °C erreicht, was fast an die von Acetylen (3160 °C) heranreicht. Vorteilhaft von „MAPP Gasen“ ist der geringere Volumenbedarf gegenüber Acetylen in Gasflaschen. Für Einsätze unter Wasser oder schwer zugänglichen Orten, bei denen nur kleine Gebinde genutzt werden können, eine interessante Alternative.

### 2.3. Ionische Flüssigkeiten

ILs haben in den letzten beiden Jahrzehnten deutlich an Popularität in allen Disziplinen der Chemie gewonnen. Die spiegelt sich auch in der steigenden Anzahl der Publikationen seit dem Jahr 2000 wider (vgl. Abbildung 21). Darunter wurden auch viele Übersichtsartikel und Bücher zum Thema veröffentlicht.<sup>[6, 119-124]</sup> Mit zunehmender chemischer Vielfalt wurden die ILs weiter in Untergruppen unterteilt wie z.B. „room-temperature“ ILs (RTILs), „task-specific“ ILs (TSILs), „polyionische Flüssigkeiten“ (PILs) und „geträgerte IL-Membranen“ (SILMs), zu denen es jeweils wiederum eigene ausführliche Artikel in der Literatur gibt.<sup>[125]</sup>

Die Verwendung als Lösungsmittel war Gegenstand einer breit angelegten akademischen Studie.<sup>[120]</sup> Ein Großteil des Interesses an ILs hat sich auf deren mögliche Verwendung als "grüne Lösungsmittel" konzentriert. ILs wurden als umweltfreundliche Alternativen zu flüchtigen organischen Verbindungen (VOCs) wie Trichlormethan, Acetonitril und

Dimethylformamid), welche Emissionen verursachen und das ökologische Gleichgewicht effektiv schädigen, beschrieben. Der Vorteil von ILs ist in dieser Hinsicht ihr vernachlässigbar geringer Dampfdruck, weshalb sie im Prozess leicht zurückgehalten werden können.<sup>[6]</sup> Diese Verwendung als „grüne Lösungsmittel“ war jedoch Gegenstand heftiger Kontroversen und das Konzept ist inzwischen etwas veraltet.<sup>[126]</sup>

Das herausragende Merkmal von ILs ist aber das Potenzial ihre physikalischen Eigenschaften auf eine bestimmte Anwendung abzustimmen. Dies hat dazu geführt, dass ILs mittlerweile auch in einer Reihe von kommerziellen Prozessen Anwendung finden.<sup>[127]</sup>

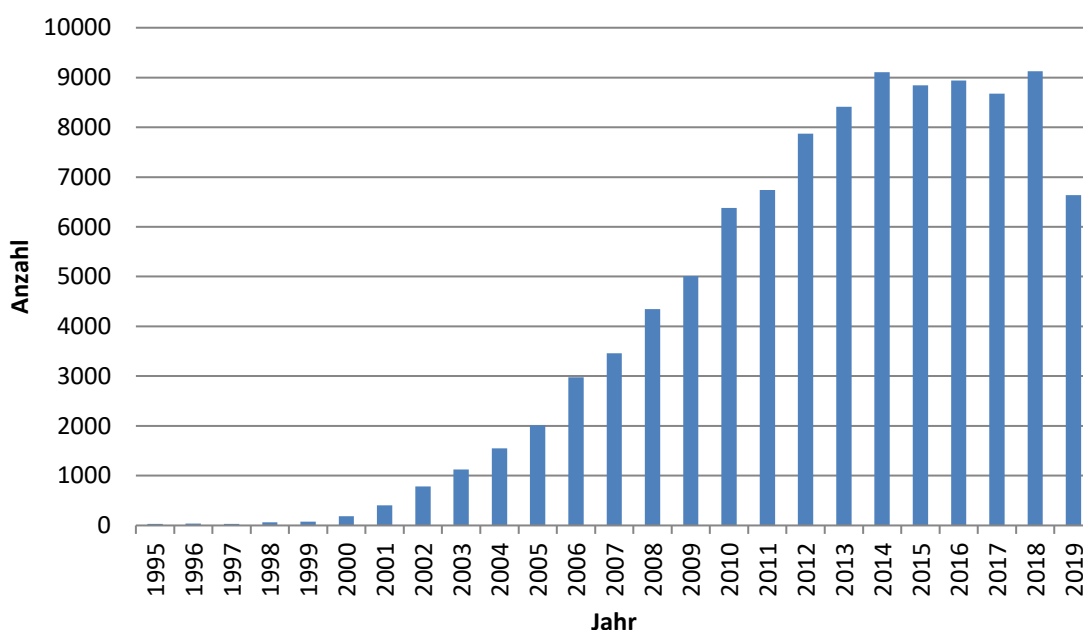


Abbildung 21: Anzahl der Publikationen zu den Begriffen „ionic liquid“ (Scifinder Suche, Stand September 2019).

### 2.3.1. Definition und Entwicklung

Was ist eine „ionische Flüssigkeit“? Der emeritierte Chemieprofessor *Keith E. Johnson*, der über 50 Jahre auf dem Gebiet der ILs aktiv war, beantwortet diese Frage wie folgt: „*Just a liquid salt consisting of ions and ion pairs.*“<sup>[128]</sup> ILs sind also flüssige Salze, die nur aus Ionen bzw. Ionenpaaren zusammengesetzt sind und grenzen sich damit von ionischen Lösungen, bestehend aus einem in einem molekularen Lösungsmittel gelösten Salz, ab. Die Schmelztemperatur dieser ILs liegt definitionsgemäß unter 100 °C. Diese Definition ist willkürlich gewählt aber allgemein hin akzeptiert. Viele der in der Literatur bekannten ILs schmelzen bereits bei Raumtemperatur oder darunter und sind daher auch als „*room temperature ionic liquids*“ (RTILs) bekannt. Es gibt viele synonym verwendete Begriffe für ILs. So wird man in der Literatur z.B. auch unter den Begriffen „*molten salts*“, „*room*

---

*temperature molten salts*“, „*low temperature molten salts*“, „*ambient temperature molten salts*“, „*ionic fluids*“ oder „*liquid organic salts*“ flüchtig.

Die erste Entdeckung einer bei Raumtemperatur flüssigen IL wird *Paul Walden* zugeschrieben.<sup>[129]</sup> Er stellte 1914 fest, dass der niedrige Schmelzpunkt (13 – 14 °C) von Ethylammoniumnitrat [EtNH<sub>3</sub>][NO<sub>3</sub>] ein Resultat der großen organischen Kationen ist, die den Grad der ionischen Assoziation im Vergleich zu herkömmlichen anorganischen Salzen heruntersetzen.

In den 60er und 70er Jahren war die *U.S. Air Force Academy* in Colorado Springs das Zentrum der Forschung an Chloroaluminaten mit dem Ziel, ein Elektrolyt auf Basis eines niedrig schmelzenden Salzes für thermische Batterien zu entwickeln und somit den Einsatz und die damit verbundenen Probleme von bekannten hoch schmelzenden Salzen zu umgehen.<sup>[130]</sup> Der Vorzug dieser ersten Generation von ILs, bestehend aus voluminösen Kationen wie 1,3-Dialkylimidazolium oder 1-Alkylpyridinium in Kombination mit Chloroaluminat(III)-Anionen, liegt in der Einstellbarkeit ihrer Lewisäureacidität. Beispielsweise kann durch die gezielte Zugabe von Aluminium(III)-Chlorid zu 1-Ethyl-3-methylimidazolium-chlorid das lewis-neutrale [AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup> gebildet werden. Weitere Zugabe des Chlorids führt zu den Anionen [Al<sub>2</sub>Cl<sub>7</sub>]<sup>-</sup> und [Al<sub>3</sub>Cl<sub>10</sub>]<sup>-</sup>, welche Lewisäuren darstellen.<sup>[6]</sup> Nachteil dieser ersten Generation an ILs ist die Hydrolyseempfindlichkeit der Chloroaluminat-Anionen, welche die Handhabung erschwert und den Einsatz einer Handschuhbox notwendig macht.

Um diese Nachteile zu umgehen wurde weiter geforscht und 1992 gelang *Zaworotko* und *Wilkes* erstmals die Synthese von luft- und wasserstabilen 1-Ethyl-3-methylimidazolium basierten ILs indem sie Tetrafluoroborat als Anion einsetzten.<sup>[131]</sup> Es folgten weitere Kombinationen mit Hexafluorophosphat, Nitrat, Sulfat und Acetat als Anionen. Diese Salze waren eigentlich als Batterieelektrolyte angedacht, stellten sich aber auch für eine Reihe weiterer Anwendungen als interessant heraus.

Neueste Entwicklungen sind sogenannte funktionalisierte „*task-specific*“ ILs, die im Hinblick auf eine spezielle Anwendung entwickelt wurden.<sup>[132]</sup> Hierbei werden bestimmte funktionelle Gruppen, Metalle oder chirale Zentren im Kation oder Anion eingebaut, um deren spezifische Wechselwirkung gezielt zu nutzen.

### 2.3.2. Eigenschaften und Anwendungen

ILs bestehen meist aus voluminösen, asymmetrischen Kationen, die mit kleineren organischen Anionen oder auch Bromid- bzw. Chloridionen kombiniert werden.<sup>[123, 133]</sup> Einige typische Beispiele sind in Abbildung 22 und Abbildung 23 gezeigt.

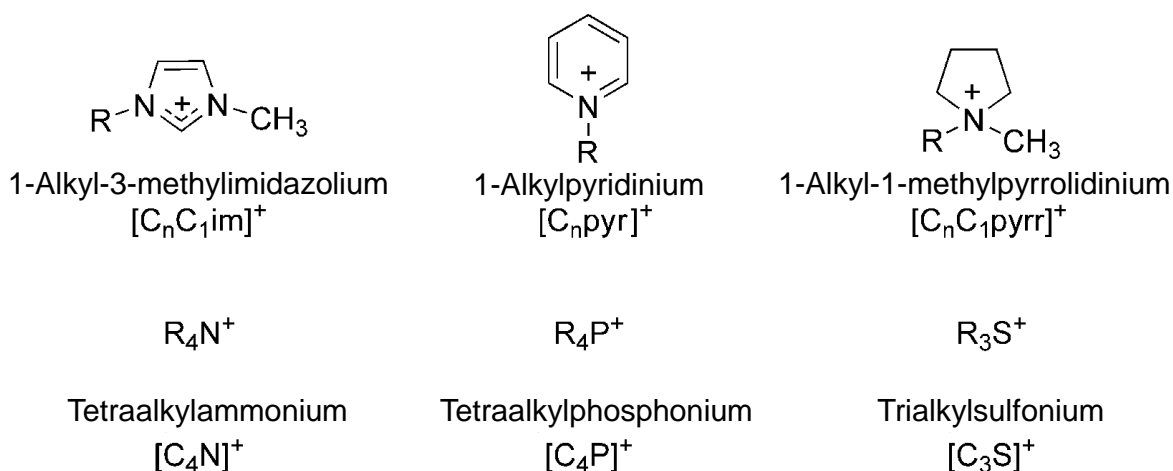


Abbildung 22: Typische Kationen in ILs.<sup>[120]</sup>

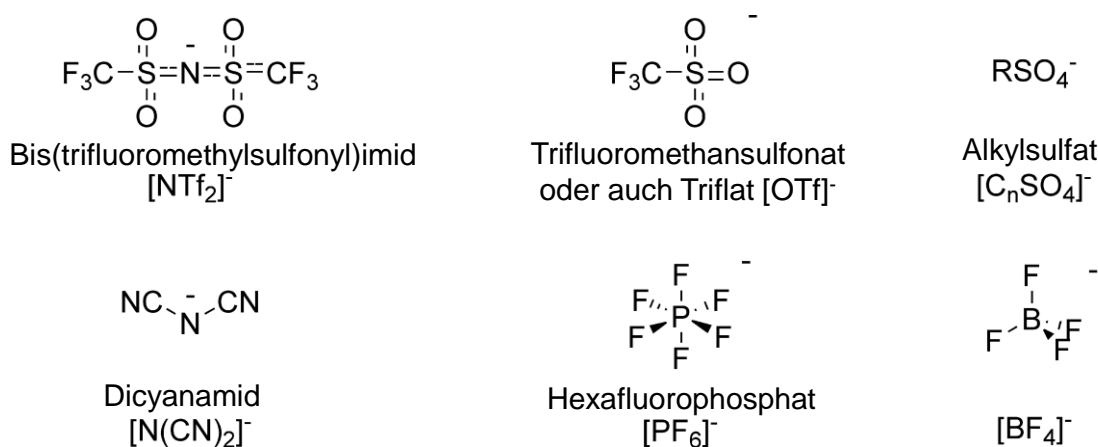


Abbildung 23: Typische Anionen in ILs.<sup>[120]</sup>

Die systematische Kombination der Vielzahl von Kationen und Anionen macht es möglich die Eigenschaften der daraus resultierenden IL maßzuschneidern und sehr genau auf die Bedürfnisse abzustimmen. Daher werden in der Literatur ILs auch oftmals als „*designer solvents*“ beschrieben. Diese Tatsache macht sie besonders attraktiv für einen großen Anwendungsbereich.<sup>[120, 134-135]</sup> Der meist vernachlässigbar kleine Dampfdruck, hohe chemische Stabilität und ein weiter Liquiditätsbereich macht sie als potentielle Lösungsmittel für Trennverfahren, Synthesen und für die Katalyse interessant.<sup>[120]</sup> ILs schmelzen oftmals bereits unterhalb der Raumtemperatur und liegen somit als Flüssigkeit vor. Für diese Untergruppe wird daher auch die Bezeichnung „*room temperature ionic liquids*“ (RTILs) verwendet. Es wurde eine lange Zeit angenommen, dass ILs komplett nichtflüchtig sind. Erst die Arbeit von Earle et al. zeigte, dass einige ILs verdampft und rekondensiert werden können.<sup>[136]</sup> Die angenommene Nichtflüchtigkeit der ILs war die Grundlage für ihren Ruf als „grüne Lösungsmittel“. Aktuelle Diskussionen zu Lösungsmitteln basieren meist auf dem

---

Konzept der Lösungsmittelpolarität. Qualitative Vorstellungen basieren auf Beobachtungen wie "Gleiches löst sich in Gleichem" und sind weitgehend verstanden und akzeptiert. Die derzeit gültige Definition von Polarität ist, dass sie die Summe aller möglichen (spezifischen und unspezifischen) intermolekularen Wechselwirkungen zwischen dem Lösungsmittel und einem potenziell gelösten Stoff ist, mit Ausnahme jener Wechselwirkungen, die zu bestimmten chemischen Veränderungen (Reaktionen) des Stoffes führen.<sup>[120]</sup> Dazu gehören u.a. Coulomb- und Dipol-Wechselwirkungen sowie die Wechselwirkung durch Wasserstoffbrückenbildung. Bezüglich ILs hängt die Polarität von den verschiedenen Kombinationen der Kationen und Anionen ab. Für eine ungefähre Einordnung kann angenommen werden, dass ILs bezüglich Gesamtpolarität im Bereich der Alkohole mit kurzer bis mittlerer Alkylkettenlänge liegen, wie es die meisten allgemeinen Messungen dazu belegen.<sup>[120]</sup>

ILs sind meist deutlich höher viskos als Wasser ( $\eta(\text{H}_2\text{O}) = 0,89 \text{ cP}$  bei  $25^\circ\text{C}$ ). Typischerweise liegen die IL-Viskositäten in der Größenordnung von 30-50 cP. In einigen Fällen kann die Viskosität aber auch bis zu 600 cP betragen.<sup>[137]</sup>

Die spezifische Leitfähigkeit stellt eine weitere Eigenschaft von ILs dar. Sie liegt bei Raumtemperatur in einem Bereich von  $0,1\text{-}18 \text{ mS/cm}$ .<sup>[137]</sup> Damit weisen ILs bei Raumtemperatur eine deutlich niedrigere Leitfähigkeit bei Raumtemperatur aus als herkömmliche wässrige Elektrolytlösungen (mehrere Hundert  $\text{mS/cm}$ ), die in der Elektrochemie eingesetzt werden.

Die Toxizität von ILs wurde lange Zeit als gering eingestuft. Der wesentliche Grund für diese Annahme, liegt in ihren nichtflüchtigen Eigenschaften. Wie von Zhao et al. zusammengefasst sind die Vorläufer für die Herstellung vieler ILs mit verschiedenen Gefahrensymbolen wie „korrosiv“ (z.B. 1-Methylimidazol), „gesundheitsschädlich“ (z. B. Natriumdicyanamid) und „toxisch“ (z. B.  $\text{Li}[\text{Tf}_2\text{N}]$ ) gekennzeichnet.<sup>[122]</sup> Zhao kommt daher zu dem Schluss, dass es falsch sei anzunehmen, dass die Gefahren dieser Vorläufer nach ihrer Umwandlung in ILs einfach verschwinden. Es wird weiterhin berichtet, dass mittlerweile durch eine Reihe an toxikologischen Forschungsstudien festgestellt werden konnte, dass viele häufig verwendete ILs eine gewisse Toxizität aufweisen. Es wird allerdings auch aufgezeigt, dass es Bestrebungen zur Realisierung von abbaubaren und bio-erneuerbaren ILs gibt.

In den letzten Jahren wurden ILs für eine Vielzahl von Anwendungen eingesetzt. Daher existieren auch bereits einige Übersichtsartikel, die einen breiten Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten geben. Der Fokus liegt hierbei auf Laboranwendungen oder auch industriellen Einsatzmöglichkeiten. Darüber hinaus werden die einzelnen Einsatzgebiete auch gesondert beleuchtet. Als die großen Themengebiete für den Einsatz von ILs können die

Synthese, die Trenntechnik, der Energiesektor und die Elektrochemie, die Analytik, die Biotechnologie und die Ingenieurwesen genannt werden (Abbildung 24).<sup>[6, 123, 127, 138-139]</sup>

Die Verwendung von ILs als Lösemittel ist bereits seit den Anfängen der 2000er Jahre bekannt.<sup>[120, 140-143]</sup> Aber auch ihr Einsatz über die Anwendung als Lösungsmittel hinaus, wie der direkte Einsatz als katalytisch aktives Material, als Co-Katalysator oder als Ligand, wird beschrieben.<sup>[144-145]</sup> Dabei werden sie in allen möglichen Arten von chemischen Reaktionen wie bspw. Hydrierungen, Oxidationen, Säure-Base-Reaktionen, Carbonylierungen, Hydroformylierungen und Polymerisationen eingesetzt.<sup>[121, 146]</sup>

Hinsichtlich des Einsatzes von ILs in industriellen Prozessen geben die Übersichtsartikel von *Plechkova et al.*<sup>[127]</sup> und von *Maase*<sup>[139]</sup> einen guten Überblick. Sie zeigen auch auf, dass ILs nicht komplett neu sind für die chemische Industrie. Niedrig schmelzende Salze, denn nichts anderes sind ILs, wurden bereits in der Vergangenheit in chemischen Anlagen eingesetzt. Zu den angeführten Beispielen gehört die Verwendung von „red oil“ als *Friedel-Crafts*-Katalysator im Rahmen der Ethylierung von Benzol. „Red oil“ ist ein niedrigschmelzendes Salz, das aus einem Carbokation und einem Tetrachloroaluminat-Anion besteht. Die Technologie wurde jedoch inzwischen durch ein zeolithbasiertes Verfahren ersetzt. Dass ILs bislang die größte Aufmerksamkeit in der elektrochemischen und chemischen Forschung erfahren haben spiegelt sich auch in den bisher gemeldeten industriellen Anwendungen wider, wie die Übersicht von *Maase* (vgl. Tabelle 2: Industrielle Anwendungen von ILs.) darlegt.

Tabelle 2: Industrielle Anwendungen von ILs.<sup>[139]</sup>

Firma	Prozess	IL wirkt als ...	Größenordnung
BASF	Säureabscheidung	Hilfsstoff	kommerziell
	Extraktivdestillation	Extraktionsmittel	Pilotmaßstab
	Chlorierung	Lösungsmittel	kommerziell
IFP	Olefin Dimerisierung	Lösungsmittel	Pilotmaßstab
Degussa	Hydrosilylierung	Lösungsmittel	Pilotmaßstab
	Kompatibilisator	Additiv	
Arkema	Fluorierung	Lösungsmittel	Pilotmaßstab
Chevron Phillips	Olefin Oligomerisierung	Katalysator	Pilotmaßstab
Scionix	Galvanische Beschichtung	Elektrolyt	Pilotmaßstab
Eli Lilly	Etherspaltung	Katalysator/Reagenz	Pilotmaßstab
Air Products	Speicherung von Gasen	flüssiger Träger	Pilotmaßstab
Iolitec/Wandres	Reinigungsflüssigkeit	Additiv	kommerziell
Linde	Gaskompression	Hydraulikkolben	Pilotmaßstab





Abbildung 24: Anwendungsfelder für ILs.<sup>[127]</sup>

### 2.3.3. Das SCILL-Konzept

Das sogenannte SCILL (*Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer*) Konzept ist eine der vielversprechenden Herangehensweisen ILs für die Katalyse nutzbar zu machen.<sup>[7-9, 147-150]</sup> Bei einem SCILL-Katalysator wird die IL nicht als Lösemittel in der Bulkphase verwendet, sondern als dünne Schicht auf die innere Oberfläche eines heterogenen Katalysators aufgebracht. So ist es möglich, die eingesetzte Menge an IL zu minimieren und dadurch die Eigenschaften eines heterogenen Katalysators zu erhalten. Eine schematische Darstellung der Funktionsweise eines SCILL-Katalysators am Beispiel der Propinhydrierung ist in Abbildung 25 dargestellt. Ein Patent zu diesem SCILL-Katalysatorkonzept wurde 2007 von Jess, Korth und Etzold eingereicht.<sup>[151]</sup>

Das Ziel, das mit der Beschichtung verfolgt wird, ist vor allem die Selektivität eines Katalysators in der Reaktion zu verbessern. Im Speziellen gilt dies für Folgereaktionen, bei denen das Wertprodukt ein reaktives Zwischenprodukt darstellt, welches an der Weiterreaktion gehindert werden soll. Eine naheliegende Option besteht darin, die IL so auszuwählen, dass das Zwischenprodukt deutlich weniger löslich als die Edukte ist. Damit verringert sich die effektive Konzentration des Zwischenprodukts gegenüber den Edukten an der katalytischen Oberfläche und die Wahrscheinlichkeit einer Adsorption am Aktivzentrum und damit einer Weiterreaktion wird verringert. Diese veränderten effektiven



Konzentrationen von Edukten und Zwischenprodukten, entsprechend der Löslichkeit in der IL, werden als "physikalischer Lösungsmittelleffekt" beschrieben.<sup>[152]</sup>

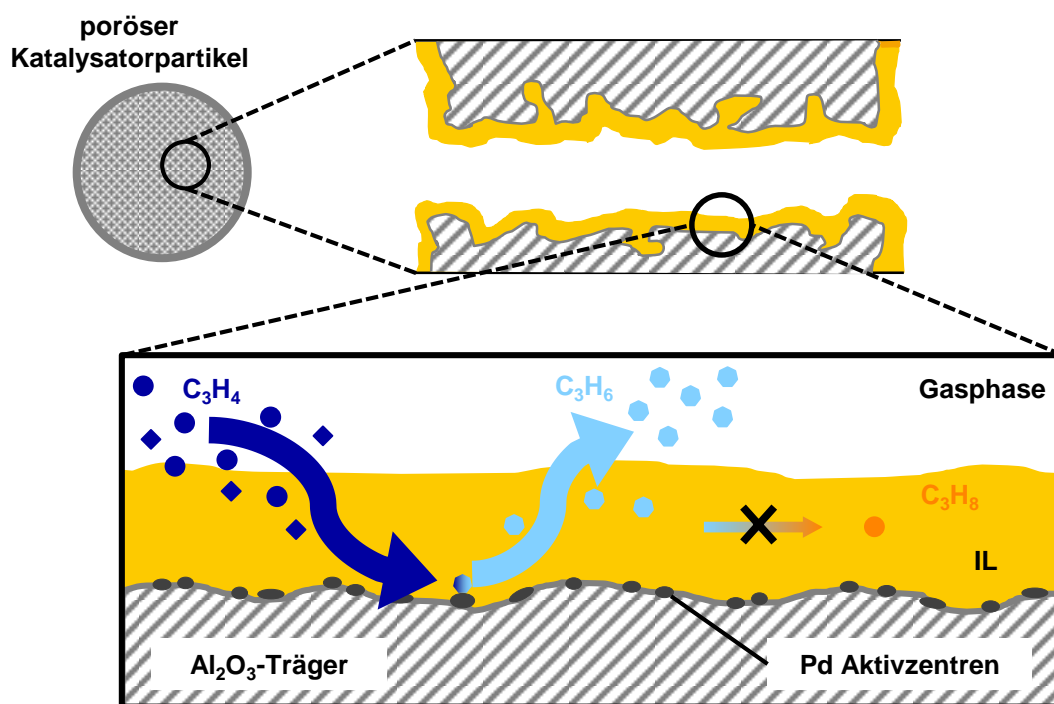


Abbildung 25: Schematische Darstellung des SCILL-Konzepts am Beispiel der Propinnyhydrierung.

Das SCILL-Konzept wurde erstmals von *Kernchen* et al. in der Flüssigphasenhydrierung von Cyclooctadien mit dem Ziel getestet, eine erhöhte Ausbeute des erwünschten Zwischenprodukts Cycloocten zu erhalten und die Folgehydrierung zu Cyclooctan zu unterdrücken.<sup>[7]</sup> Die gesamte (innere) Oberfläche eines geträgerten Nickel-Katalysators wurde hierbei mit einer dünnen Schicht der IL 1-Butyl-3-methylimidazolium-n-octylsulfat [BMIM][n-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>OSO<sub>3</sub>] überzogen, welche die Aktivität und Selektivität des Katalysators beeinflusste. *Kernchen* et al. konnten zeigen, dass die Beschichtung des heterogenen Katalysators mit der IL zu einer Verbesserung der Selektivität des Zwischenprodukts Cycloocten führt. Die maximale Ausbeute im IL-freien Referenzversuch von 40 % Cycloocten konnte mit dem SCILL-Katalysator auf 70 % erhöht werden. Die Selektivitätssteigerung wird zum einen auf den bereits beschriebenen Lösungsmittelleffekt zurückgeführt, zum anderen führen die Autoren auch einen co-katalytischen Effekt der IL an. Der Begriff Co-Katalysator ist allerdings wenig spezifisch und deutet eher darauf, dass der SCILL-Effekt zu diesem frühen Zeitpunkt noch nicht vollständig verstanden war.

In der Arbeitsgruppe um *Claus* wurde vor allem den Einfluss von ILs auf die Selektivhydrierung von Citral untersucht.<sup>[8, 153-158]</sup> Citral ist als mehrfach ungesättigtes

---

Aldehyd gut als Modellsubstanz geeignet, um den Einfluss unterschiedlicher Katalysatoren auf die Selektivität zu untersuchen. Arras et al. [61, 66, 67] konnten in diskontinuierlichen Untersuchungen in der Flüssigphase zeigen, dass die Selektivität zum Zwischenprodukt Citronellal durch Hydrierung einer C=C-Doppelbindung an einem SCILL-Katalysator (Pd/SiO<sub>2</sub> bzw. Pd/C) mit Dicyanamid-basierten ILs stark ansteigt. Es wurde weiterhin beobachtet, dass die Folgehydrierung zu Citronellol bzw. 3,7-Dimethyloctan-1-ol unterbunden werden kann.<sup>[8, 153, 156]</sup> Bei der Verwendung von [NTf<sub>2</sub>]-basierten ILs an Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Katalysatoren konnte die Selektivität zu Geraniol und Nerol mittels bevorzugter Hydrierung der C=O-Bindung gesteigert werden.<sup>[154]</sup> Malter verwendete einen modifizierten SCILL-Katalysator für die enantioselektive Hydrierung von Citral. Dazu wurde R-(+)-2-Diphenylmethylpyrrolidin und Trifluoressigsäure in der IL [BMIM][BF<sub>4</sub>] gelöst und auf einen Pd/SiO<sub>2</sub>-Katalysator aufgebracht. Der IL kam dabei zum einen die Aufgabe zu den Modifier auf dem Katalysator zu fixieren, zum anderen sollte sie die weitere Hydrierung des Zielprodukts (+)-Citronellal unterdrücken. (+)-Citronellal konnte mit einer Ausbeute von 76 % sowie einem Enantiomerenüberschuss von 61 % unter Verwendung von Toluol als Lösemittel sowie einem geringen Wasserstoffdruck von 5 bar erhalten werden.<sup>[159-160]</sup>

Barth untersuchte den Einfluss von Pd-SCILL-Katalysatoren in der Selektivhydrierung von 1,3-Butadien.<sup>[147-148, 161]</sup> Es konnte gezeigt werden, dass Selektivitäten zu den Butenen (in Summe) von >99 % erreichbar sind. Aus den in Rohreaktoren durchgeführten Hydrierversuchen wurde außerdem geschlossen, dass die Löslichkeit der Kohlenwasserstoffe in der IL nicht als einzige Erklärung für die hohen Buten-Selektivitäten ausreichend ist. In den Arbeiten wurde herausgestellt, dass vielmehr von einer konkurrierenden Adsorption von 1,3-Butadien, der IL und den Butenen ausgegangen werden muss.

In der Literatur sind noch weitere Ansätze berichtet, die darauf abzielen das Funktionsprinzip der ILs in der SCILL-Katalyse besser zu verstehen. Der Einfluss einer IL auf einen Pt/SiO<sub>2</sub> Katalysator wurde von Knapp et al. untersucht. Röntgenabsorptionsspektroskopische Messungen (XANES/EXAFS) führten zu dem Ergebnis, dass die IL sowohl mit dem Aktivmetall Pt als auch mit dem SiO<sub>2</sub>-Träger wechselwirkt. Außerdem wurde gezeigt, dass eine vollständige Beschichtung des Katalysators mit IL die Oxidation von Platin verhindert.<sup>[162]</sup>

Dass eine IL mit dem katalytisch aktiven Metallzentrum interagiert und dabei dessen chemischen Zustand des Metallzentrums in ligandenähnlicher Weise beeinflusst, wurde von Arras et al. in einer Studie zur Wirkungsweise von ILs auf geträgerte Metallkatalysatoren berichtet.<sup>[163]</sup> Darin wurden [DCA]- und [NTf<sub>2</sub>]-basierte Pd-SCILL-Katalysatoren mittels ICP-OES, TPR, Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES/EXAFS), XPS, Chemisorption und dynamischer Differenzkalorimetrie umfassend untersucht.

---

## 2.4. Diffusion und Löslichkeit

### 2.4.1. Gase in ionischen Flüssigkeiten

ILs werden bereits in industriellen Anwendungen eingesetzt.<sup>[127]</sup> Die Kenntnis der Diffusion und Löslichkeit von Reaktanden in ILs ist entscheidend für die Gestaltung und Entwicklung dieser Reaktionsprozesse. Aus diesem Grund wurde die Löslichkeit in zahlreichen Studien untersucht.<sup>[164-172]</sup> Ein Übersichtsartikel zur Löslichkeit von Gasen in ILs wurde von *Lei* verfasst.<sup>[173]</sup> Darin werden neben prädiktiven thermodynamischen Modellen auch experimentelle Methoden zur Bestimmung der Löslichkeiten sowie erhaltene Messwerte vorgestellt. Die Schlüsselfaktoren, welche die Löslichkeit beeinflussen, werden in einer kritischen Überprüfung durch *Hu et al.* dargestellt.<sup>[174]</sup>

Die NIST-Datenbank „*ILThermo*“<sup>[175]</sup> ist ein leistungsfähiges Werkzeug, um einen schnellen Zugriff auf die Eigenschaften von ILs und deren Mischungen, einschließlich Diffusion und Löslichkeit, zu erhalten. Für die Löslichkeit existieren bereits 234 Einträge, insbesondere für Kohlendioxid, da es in den meisten ILs gut löslich ist und eine wichtige Rolle in industriellen Abtrennungsprozessen spielt. Einige weitere Löslichkeitsdaten sind für Wasser, für einige wenige Alkane und Alkene, Ammoniak, Sauerstoff und Wasserstoff angegeben. Ursprünglich wurde angenommen, dass Wasserstoff in ILs wesentlich besser löslich ist als in konventionellen Lösungsmitteln. In einigen der frühen Arbeiten wurde diese Hypothese verwendet, um höhere Umsätze im Vergleich zu herkömmlichen homogenen Systemen zu erklären.<sup>[176]</sup> Zur Bestimmung der Wasserstofflöslichkeit in einer Reihe von verschiedenen ILs wurde u.a. die Hochdruck-NMR-Spektroskopie erfolgreich eingesetzt. Die Löslichkeit von Wasserstoff in der Mehrheit der ILs wurde in der gleichen Größenordnung wie in Wasser und niedriger als in vielen herkömmlichen organischen Lösungsmitteln berichtet.<sup>[177]</sup>

Die Diffusion von Gasen in ILs wurde bisher nur in geringem Umfang untersucht und von einigen wenigen Gruppen veröffentlicht.<sup>[178-184]</sup> Bezüglich der Diffusion von Gasen in ILs sind beispielsweise nur 53 Einträge in der NIST-Datenbank enthalten. Wasserstoff ist nicht darunter zu finden. Allerdings ist kürzlich ein Artikel über die Wasserstoffdiffusion in der IL [BMIM][PF<sub>6</sub>] erschienen.<sup>[185]</sup> Neben der experimentellen Herangehensweise wird versucht Diffusionskoeffizienten über theoretische Berechnungen (z.B. *Einstein*, *Wilke-Chang* oder *Scheibel*) vorherzusagen. Die Abweichungen liegen hier jedoch oftmals bei  $> \pm 50 \%$ .<sup>[178, 182]</sup>

Für eine Vielzahl von möglichen IL-Gas-Kombinationen sind Diffusions- und Löslichkeitsdaten noch nicht verfügbar. Insbesondere für schwerlösliche Gase wie Wasserstoff fehlt eine einfache und praktikable Bestimmungsmethode. Die in der Literatur zu findenden Ergebnisse ergeben daher nicht immer ein einheitliches Bild und widersprechen sich teilweise sogar. Bisherige Untersuchungen zu Wasserstoff berichten streuende Ergebnisse<sup>[173]</sup> oder kommen

---

aufgrund der Nachweisgrenze der verwendeten Messtechnik sogar zu keinem Messergebnis, wie von *Anthony et al.* berichtet.<sup>[164-165]</sup> Es erscheint daher sinnvoll und notwendig die Bestimmungsmethoden zu verbessern, um als Minimalziel den Einfluss der Messmethode auf die Ergebnisse zu reduzieren.

#### 2.4.2. Messtechniken

Um die Löslichkeit von Gasen in ILs zu messen, stehen verschiedene experimentelle Methoden zur Verfügung. Darunter sind die gravimetrische Mikrobilanzmethode, die synthetische (Blasenpunkt-)Methode sowie die isochore Sättigungsmethode die am häufigsten von Forschern eingesetzten Methoden.<sup>[173]</sup> Die experimentellen Prozeduren bewegen sich bezogen auf die Messdauer im Rahmen von einigen Minuten bis zu einer Woche, bezüglich Temperatur zwischen -45 °C und 180 °C und in einem Druckbereich von ~0 bis 970 bar.

Methoden zur experimentellen Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in ILs sind in der Literatur ebenfalls beschrieben, darunter spektroskopische Methoden wie die FTIR-Methode nach *Kortenbruck*,<sup>[186]</sup> die *Taylor-Dispersion*<sup>[187-188]</sup> und mehrere Methoden, die den Druck als Messgröße verwenden („lag-time“,<sup>[178-179]</sup> „semi-infinite volume“<sup>[181]</sup> und „transient thin-liquid-film“-Methode<sup>[182-183]</sup>). Die Anzahl der veröffentlichten Publikationen auf diesem Gebiet ist jedoch recht überschaubar.

Von *Kortenbruck et al.* wird eine Methode beschrieben, bei der mit Hilfe von online-FTIR-Messungen ortsfest und zeitaufgelöst die Konzentration von CO<sub>2</sub> in der IL [EMIM][NTf<sub>2</sub>] bestimmt wird.<sup>[186]</sup> Aus den experimentellen Konzentrationsverläufen kann der Diffusionskoeffizient des Gases berechnet werden. Wasserstoff ist als symmetrisches Molekül gänzlich IR inaktiv.

Eine andere Methode bedient sich der sogenannten „lag-time“-Technik“.<sup>[178]</sup> Als Messgröße wird hierbei der Druck verwendet. Die Versuchsanordnung besteht aus einer, durch eine Membran in zwei Hälften aufgeteilte, Kammer, die zunächst evakuiert wird (Abbildung 26). Die Membran besteht aus einem Glasfasernetz, auf das die IL aufgetragen ist. Nun wird in der einen Hälfte der Kammer das zu vermessende Gas aufgegeben und der Druckanstieg in der anderen Hälfte der Kammer registriert. Aus dem zeitlichen Verlauf des Druckanstiegs wird auf den Diffusionskoeffizienten geschlossen. Als Ansatz für die Modellgleichung dient das 2. *Fick'sche* Gesetz für poröse Medien. Um die Modellgleichung lösen zu können, müssen u.a. die Porosität und der Tortuositätsfaktor der Glasfasermembran bekannt sein oder im Vorfeld experimentell bestimmt werden. Die beschriebene Vorgehensweise wurde bereits für imidazolium-, phosphonium- und ammoniumbasierte ILs, sowie die Gase CO<sub>2</sub>, Methan, Ethen, Propen, Butan, 1-Buten, 1,3-Butadien, O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> angewendet.

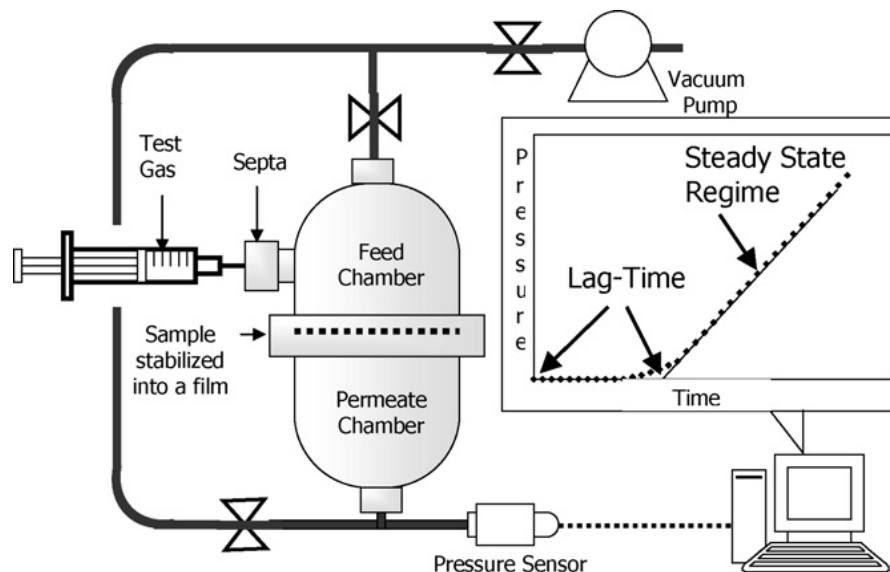


Abbildung 26: Schematischer Aufbau der „lag-time“-Apparatur zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in ILs.<sup>[179]</sup>

Sogenannte „pressure drop“-Methoden bedienen sich ebenfalls des Drucks als experimentelle Messgröße. Die beobachtete Druckabnahme in der Gasphase wird dabei durch eine 1-dimensionale Modellgleichung beschrieben, aus der wiederum Löslichkeit und Diffusionskoeffizient als Parameter erhalten werden. Detaillierte Vorgehensweisen, die nach diesem Prinzip arbeiten sind von *Camper* („semi-infinite volume approach“)<sup>[181]</sup> oder *Hou* und *Baltus* („transient thin-liquid-film method“)<sup>[183]</sup> in der Literatur beschrieben. Sie unterscheiden sich neben der verwendeten Modellgleichung vor allem in der benötigten Menge an IL von ungefähr 6 mL bei *Camper* gegenüber nur 0,25 mL bei *Hou* und *Baltus*.

Für diese Arbeit wurde die Methode nach *Hou* und *Baltus* als Basis ausgewählt und soll daher im Folgenden näher beschrieben werden. Mit dieser „transient thin-liquid-film“-Methode wurden bereits Henry-Konstanten und Diffusionskoeffizienten des CO<sub>2</sub>/IL Systems simultan bei niedrigen Drücken bestimmt.<sup>[183]</sup> Die Methode beruht auf der Beobachtung des Druckabfalls nach Dosierung eines Gases in eine zuvor evakuierte Zelle, deren Boden mit einem dünnen Film an IL bedeckt ist (vgl. Abbildung 27). Vorteilhaft an dieser Methode sind die gleichzeitige Untersuchung von Löslichkeit und Diffusion in nur einem Experiment sowie die geringe Menge (ca. 250  $\mu$ L) an benötigter IL. Das Gas wird zum Zeitpunkt  $t=0$  mit einem Druck  $P_0$  zugegeben und die Messzelle wird wieder verschlossen. Über den zeitlichen Abfall des Drucks wird die Absorption des Gases in die IL verfolgt. Zur Bestimmung der Diffusionskoeffizienten und der Löslichkeiten (in Form der Henry-Konstanten) wird das 1. *Fick'sche* Gesetz mit einer Stoffmengenbilanz in der Flüssigphase kombiniert.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -D_i \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \quad (2.5)$$

Als Start- und Randbedingungen gelten folgende Werte

$$t = 0, \quad P = P_0, \quad C_i = 0 \quad (2.6)$$

$$t > 0, \quad z = 0, \quad \frac{\partial C_i}{\partial z} = 0 \quad (2.7)$$

$$z = L, \quad C_i = \frac{\rho_{IL}}{H_i MW_{IL}} \cdot P = K \cdot P \quad (2.8)$$

mit  $H_i$  als Henry-Konstante für das jeweilig verwendete Gas  $i$  und  $\rho_{IL}$  und  $MW_{IL}$  für die Dichte bzw. die Molmasse der verwendeten IL. Eine Lösung der Formel (2.5) ergibt sich mit Hilfe der Randbedingungen aus Gleichung (2.6) bis (2.8).

$$\frac{C_i}{C_i|_{z=L}} = 1 - \left(\frac{4}{\pi}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \cos\left(\frac{(2n+1)\pi z}{2L}\right) \cdot \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_i t}{4L^2}\right] \quad (2.9)$$

Betrachtet man nun eine Massenbilanz im Gasraum über der IL, so ergibt sich

$$\frac{dP}{dt} = \frac{RT}{V} \frac{dn}{dt} = \frac{RT}{V} \left(\frac{V_{IL}}{L}\right) \left(-D_i \frac{\partial C_i}{\partial z}\right)_{z=L} \quad (2.10)$$

mit  $V$  als Gasvolumen  $V_{IL}$  als Volumen der IL im Probenzylinder. Ersetzt man weiterhin  $(\partial C_i / \partial z)_{z=L}$  aus Gleichung (2.9), so ergibt sich

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{RT}{V} \left(\frac{V_{IL}}{L}\right) D_i \cdot KP \cdot \frac{2}{L} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_i t}{4L^2}\right] \quad (2.11)$$

Durch Umformen und Integrieren von  $t = 0$  bis  $t$  ergibt sich als Lösung des Integrals die Modellgleichung (2.12) für die Änderung des Drucks mit der Zeit. Sie beinhaltet die Henry-Konstante und den Diffusionskoeffizienten als unbekannte Parameter. Das Angleichen der Modellkurve an den experimentellen Verlauf liefert direkt die Werte dieser beiden Größen.

$$\ln \frac{P}{P_0} = \left( \frac{k}{H_i} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \left\{ \exp \left[ - \frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_i t}{4L^2} \right] - 1 \right\} \quad (2.12)$$

$$\text{mit } k = \frac{8RTV_{IL}\rho_{IL}}{\pi^2 V M_{IL}}$$

$$\text{und } n = 55$$

Die Annahmen, unter denen das Modell seine Gültigkeit hat, sind wie folgt beschrieben:

- (i) eindimensionale Diffusion des Gases in vertikaler z-Richtung (z=0 am Boden der Zelle, z=L an der Grenzfläche Gas/Flüssigkeit)
- (ii) kein konvektiver Transport im System
- (iii) vernachlässigbar kleiner Dampfdruck der IL
- (iv) Gleichgewicht an der Grenzfläche zwischen Gas und Flüssigkeit und Beschreibung der Gaskonzentration in der Flüssigkeit durch das Henry-Gesetz (2.13)

$$p_i = H_i \cdot x_i \quad (2.13)$$

- (v) räumlich konstante Werte der Filmdicke und Viskosität der IL
- (vi) Unabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten von der Gaskonzentration

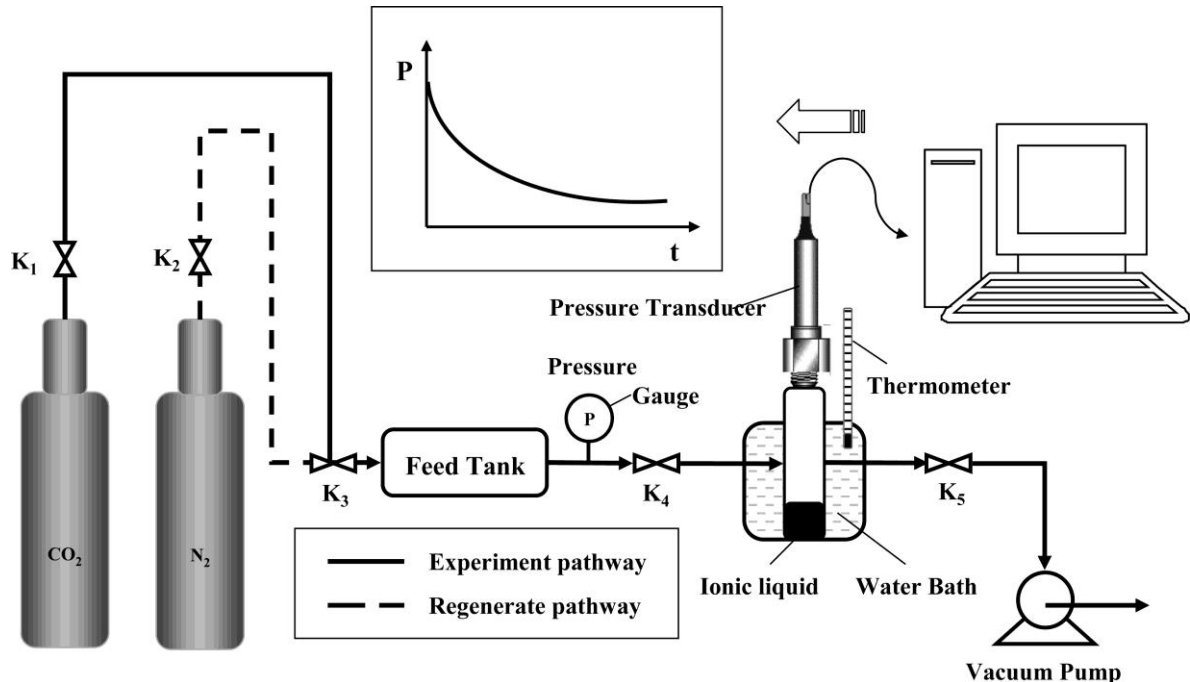


Abbildung 27: Schematischer Aufbau der Apparatur zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten nach der „transient thin-liquid-film“-Methode.<sup>[183]</sup>

---

### 3. Aufgabenstellung

---

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Anwendung des Konzepts der SCILL-Katalyse auf die Selektivhydrierung von Propin untersucht werden. Dies ist ein neuartiges Verfahrenskonzept zur Weiterentwicklung der bestehenden Gas- oder Flüssigphasenhydrierung bei Abtrennung höher bzw. mehrfach ungesättigten Spezies aus Roh-Propen-Strömen.

Zunächst soll die Übertragung dieses Katalysatorkonzepts realisiert werden. Dazu ist es notwendig SCILL-Katalysatoren zu präparieren und im Anschluss hinsichtlich ihrer katalytischen Performance zu testen. Die Einflüsse der Beladung der Katalysatoren mit IL sowie der reaktionstechnischen Größen wie Temperatur, Verweilzeit und Zulauf-Zusammensetzung auf die katalytische Performance sollen unter Einsatz eines Kreislaufreaktors vom BERTY-Typ untersucht werden. Um mögliche Vorteile aufzuzeigen, werden die Ergebnisse mit denen eines kommerziellen Schalen-Katalysators verglichen.

Für ein besseres Verständnis der Abläufe in der SCILL-Katalyse sollen die Katalysatoren charakterisiert werden. Um die Wirkungsweise der SCILL-Katalyse besser zu verstehen, soll der Frage nach der Verteilung der IL auf den Katalysatorformkörpern nachgegangen werden. Außerdem soll der elektronische Einfluss der IL auf das Aktivzentrum Palladium untersucht werden.

Da im Gegensatz zum klassischen heterogenen Katalysator eine Flüssigkeitsschicht ins System eingebracht ist, spielen in der SCILL-Katalyse Transportvorgänge in und durch diese Schicht eine bedeutende Rolle. Um dieses Zusammenspiel besser zu verstehen, soll in einem weiteren Aspekt dieser Arbeit die Diffusion und die Löslichkeit von Wasserstoff und weiteren Gasen in ILs untersucht werden. Dazu muss zunächst eine geeignete Methode gefunden, aufgebaut und validiert werden.



---

## 4. Experimenteller Teil

---

### 4.1. Diffusions- und Löslichkeitsmessungen

Der Versuchsaufbau zur experimentellen Bestimmung von Diffusionskoeffizienten und Löslichkeiten basiert auf einer in der Literatur beschriebenen isochoren Methode, die als „*transient thin-liquid-film*“-Methode bezeichnet wird.<sup>[183]</sup> Hierbei wird die zeitliche Druckabfallkurve gemessen, die durch den Übergang eines Gases in eine flüssige Probe innerhalb einer Probenkammer hervorgerufen wird.

Der in der Literatur beschriebene Aufbau bedient sich eines Absolutdruckaufnehmers, um diesen Druckverlauf zu erfassen. Für diese Arbeit wurde ein modifizierter Aufbau erarbeitet, mit dem Ziel sehr kleine Druckunterschiede exakt erfassen und so auch nur sehr gering lösliche Gase experimentell vermessen zu können. Grundlegender Unterschied ist die Einführung einer zweiten Referenzzelle und die Messung eines Differenzdrucks anstatt des Absolutdrucks.

#### 4.1.1. Aufbau der Messapparatur

##### Absolutdruckmessungen nach der „*transient thin-liquid-film*“-Methode

Der schematische Aufbau der Apparatur ist in Abbildung 28 gezeigt. Die Messzelle besteht aus einem 4-Wege-Kreuz aus Edelstahl (Swagelok ¼ Zoll NPT) an dessen unterem Ausgang ein Hohlzylinder ( $\varnothing$  10 mm,  $h_i = 25$  mm) über eine VCR-Verschraubung angeschlossen ist. In diesem Zylinder wird die IL (ca.  $250\ \mu\text{L}$ , entsprechend einer Filmdicke von ca. 3 mm) vorgelegt. Der Druckaufnehmer (tecsis, Präzisionsmodell P 3290 Serie, 0,1% Abweichung, 0 bis 4 bar absolut) sitzt auf dem oberen Ausgang, seitlich befinden sich Kugelhähne (Swagelok SS-43GM4-S4) über welche die Messzelle an die Gasversorgung angeschlossen ist. Die Messzelle befindet sich in einem Wasserbad, dessen Temperatur variiert werden kann.

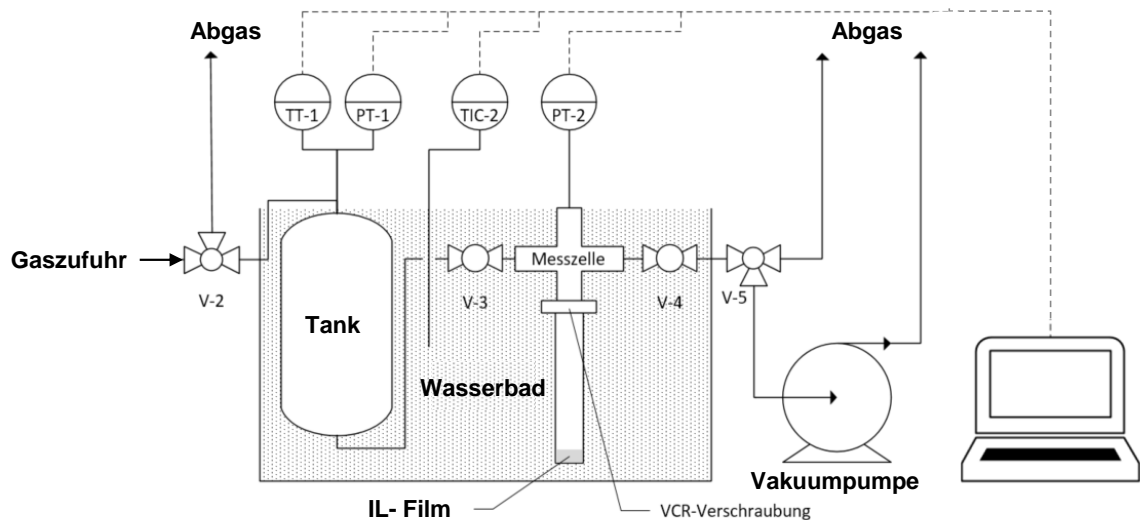


Abbildung 28: Schematischer Aufbau der Apparatur zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten nach der „transient thin-liquid-film“-Methode in Anlehnung an Hou und Baltus.<sup>[183]</sup>

### Differenzdruckmessungen nach der „transient thin-liquid-film“-Methode

Der Aufbau besteht aus den folgenden Hauptbestandteilen: Einem Vorratstank (150 mL) mit angeschlossenen Absolutdruckaufnehmer PT-1 (Wagner, Typ P-01, 0 bis 4 bara, Genauigkeit  $\pm 0,05\%$ ) und zwei identisch aufgebauten Zellen als Mess- und Referenzzelle (jeweils 12 mL), die auf der einen Seite mittels Differenzdruckaufnehmer (Aplisens, APRE-2000, -5 bis 70 mbar, Genauigkeit  $\pm 0,1\%$ ) verbunden sind. Der jeweils zweite Eingang der Zellen führt zu einem 3-Wege-Kugelhahn, der alle Eingänge miteinander verbinden oder voneinander trennen kann. Über mehrere Thermoelemente (Typ K) kann die Temperatur in Tank und Messzellen erfasst werden. Die Zellen bestehen aus einem 4-Wege-Stück, an dessen unterem Anschluss ein Probenzylinder mittels VCR-Verschraubung angeschlossen ist. Auf dem oberen Anschluss sitzt ein Thermoelement. Die seitlichen Anschlüsse führen zum Differenzdruckaufnehmer bzw. zum 3-Wege-Kugelhahn, der die beiden Zellen miteinander verbindet. Alle Teile der Apparatur sind in einem Wasserbad platziert und können so temperiert werden ( $\pm 0,1$  K). Zum Evakuieren der Apparatur ist eine Vakuumpumpe (Vacuubrand, RZ6, max.  $2 \times 10^{-3}$  mbara) über einen Kugelhahn V-3 angeschlossen. Ein vereinfachtes schematisches Fließbild der Apparatur ist in Abbildung 29 gezeigt.

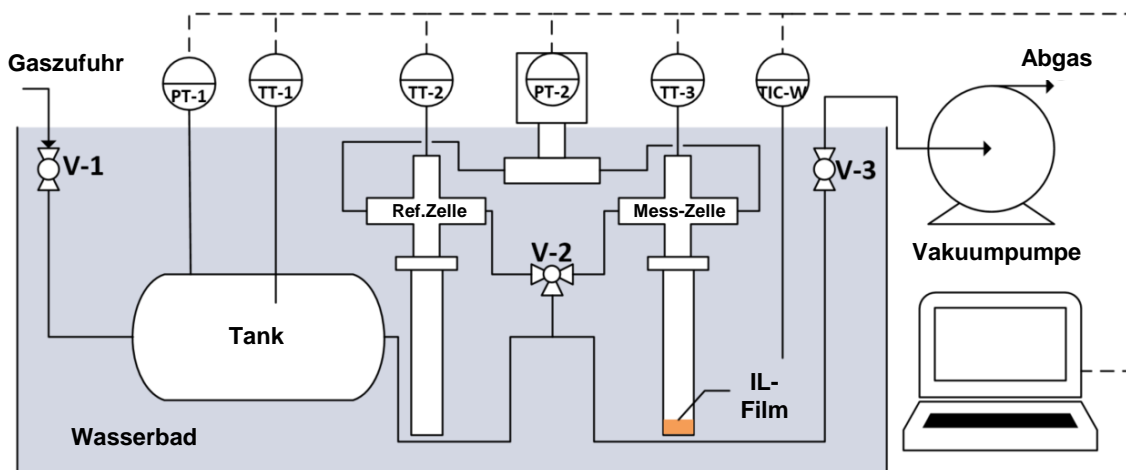


Abbildung 29: Schematischer Aufbau der Apparatur zur gleichzeitigen Bestimmung von Diffusionskoeffizienten und Löslichkeiten von Gasen in ILs mittels Differenzdruckmessung.

#### 4.1.2. Versuchsablauf

Im Folgenden ist der Versuchsablauf für die Differenzdruckmessung beschrieben. Das Vorgehen für die Absolutdruckmessung kann der Literatur<sup>[182]</sup> entnommen werden.

Zur Versuchsdurchführung wird eine bestimmte Menge an IL in den Probenzylinder eingewogen und dieser an der Apparatur befestigt. Im Anschluss wird die gesamte Apparatur für mehrere Stunden bei einer Temperatur von 333,15 K (60 °C) evakuiert, um die IL Probe vor der ersten Absorptionsmessung vollständig zu entgasen. Der Kugelhahn V-2 wird geschlossen, um die beiden Zellen unter Vakuum zu halten. V-3 wird ebenfalls geschlossen und über V-1 wird das zu vermessende Gas in den Vorratstank geleitet, bis ein Druck von ungefähr 2 bar erreicht ist. Das Wasserbad wird auf die gewünschte Temperatur eingestellt. Sobald Temperatur und Druck im Vorratstank konstant sind, kann die eigentliche Messung gestartet werden. Dazu wird der Kugelhahn V-2 kurz geöffnet (< 2 s) und so Gas gleichzeitig in die beiden Zellen geleitet. Der Kugelhahn V-2 wird wieder geschlossen und der Anstieg des Differenzdrucks zwischen den beiden Zellen über die Zeit aufgezeichnet.

Das Schließen des Hahns V-2 markiert dabei den Startzeitpunkt der Messung  $t_0$ . Die Messung kann gestoppt werden, wenn die Änderung im Differenzdruck unter < 0,1 mbar/h gefallen ist. Üblicherweise wird dies ungefähr 5 Stunden nach dem Start erreicht, kann in Abhängigkeit von der Temperatur und Gas/IL Kombination aber auch abweichen.

Nach der Messung kann die IL Probe, wie bereits beschrieben, erneut entgast und so für eine weitere Messung verwendet werden ohne die Apparatur öffnen und neue IL einbringen zu müssen. Das erneute Entgasen dauert in der Regel 8 bis 12 Stunden. Eine Kontrolle auf

Vollständigkeit dieses Vorgangs wird vorgenommen, indem V-2 geschlossen wird. Tritt noch Gas aus der IL in das darüberliegende Volumen über, so zeigt sich eine Änderung im Differenzdruck und es muss weiter evakuiert werden. Zeigt sich keine Änderung, ist das Entgasen abgeschlossen.

#### 4.1.3. Auswertung der Messdaten

Die aufgezeichneten Differenzdruck-Rohdaten werden um ihren Offset korrigiert und im Anschluss vom Absolutdruck  $p_0$  abgezogen. Dieser wird zum Zeitpunkt  $t_0$  im Vorratstank ermittelt. Es resultiert eine Kurve, die den zeitlichen Abfall des Absolutdrucks  $p(t)$  darstellt.

Diese Kurve lässt sich mit einem eindimensionalen Diffusionsmodell für die Aufnahme des Gases in die IL beschreiben (Gleichung (4.1)). In dieses Modell fließen die folgenden Größen ein: Die Tiefe der IL-Schicht  $L$ , das Molekulargewicht  $MW_{IL}$ , die Dichte  $\rho_{IL}$ , das Volumen  $V_{IL}$ , das Volumen der Gasphase  $V_{gas}$  und die Temperatur  $T$ .

$$\ln \frac{p}{p_0} = \left( \frac{k}{H_{gas}} \right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \left\{ \exp \left[ -\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D_{gas} t}{4L^2} \right] - 1 \right\} \quad (4.1)$$

mit  $k = \frac{8RTV_{IL}\rho_{IL}}{\pi^2 V_{gas} MW_{IL}}$

Ausführliche Informationen über das Diffusionsmodell, die Annahmen und Randbedingungen werden in der Arbeit von Hou und Baltus gegeben und sind in Kapitel 2.4.2 dargestellt.<sup>[183]</sup>

Darüber hinaus findet man bei Crank die Mathematik und Herleitung der Gleichung.<sup>[189]</sup>

Durch Anpassung des Modells an die experimentelle Kurve erhält man die Werte für den Diffusionskoeffizienten  $D_{gas}$  und die Henry-Konstante  $H_{gas}$ . Dabei sollten die *adjusted R-square* Werte der Fitprozedur  $>0,998$  sein. Die relativen, kombinierten Standardabweichungen für den Diffusionskoeffizienten  $u_{c,r}(D_{gas})$  und für die Henry-Konstante  $u_{c,r}(H_{gas})$  werden als 0,07 bzw. 0,01 angegeben. Diese Werte wurden durch entsprechende Kombination der Standardabweichungen aller Eingangsgrößen berechnet. Durch eine Sensitivitätsanalyse der Eingangsgrößen (*one at a time*) werden numerische Sensitivitätskoeffizienten erhalten.

#### 4.2. Präparation der Katalysatoren

In dieser Arbeit wurden zum einen industrielle Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren sowie zum anderen auf Basis von Schalenkatalysatoren selbst hergestellte SCILL-Katalysatoren verwendet.

Die industriellen Katalysatoren sind ein geträgerter Pd-Katalysator „5Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ (4,89 Gew.-% Pd (3 mm zylindrische Pellets), von Alfa Aesar), ein geträgerter Pd-Katalysator „0.3Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“

(0,3 Gew.-% Pd (randangereichert), von *CRI Catalyst Leuna GmbH.*), ein Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schalenkatalysator „Katalysator D“ (0,036 Gew.-% Pd, von *CRI Catalyst Leuna GmbH*) und ein Pd-Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schalenkatalysator „Katalysator C“ (0,036 Gew.-% Pd, 0,015 Gew.-% Ag, von *CRI Catalyst Leuna GmbH*). Die beiden Schalenkatalysatoren „Katalysator D“ und „Katalysator C“ wurden in Arbeiten von *Pachulski* umfassend charakterisiert und bereits in der Acetylenhydrierung eingesetzt (für Kenndaten siehe Anhang).<sup>[97, 105]</sup>

Die verwendeten SCILL-Katalysatoren wurden auf Basis der beiden bereits genannten industriellen Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schalenkatalysatoren „Katalysator D“ und „Katalysator C“ hergestellt. (4,5 mm × 4,5 mm zylindrische Formkörper). Zunächst wird dazu eine Lösung der IL [DMIM][MeHPO<sub>3</sub>] in einem Lösungsmittel (Wasser bzw. Ethanol) mit der gewünschten Konzentration angesetzt. Die Katalysatorformkörper werden in einen rotierenden Rundkolben (30 rpm) gegeben (siehe Abbildung 30) und mit einer definierten Menge dieser Lösung, entsprechend dem einfachen Porenvolumen der eingewogenen Katalysatorformkörper, besprüht. Der Sprühvorgang erfolgt mit einer Rate von 500 µL/min. Nach Beendigung des Sprühvorgangs werden die Formkörper im rotierenden Rundkolben zunächst 15 Minuten bei Raumtemperatur vorgetrocknet bevor die Temperatur eines per Heißluftfön eingebrachten Luftstroms für weitere 15 Minuten auf 90 °C erhöht wird. Die vollständige Entfernung des Lösemittels erfolgt im Vakuumtrockenschrank bei 100 °C über Nacht. Die getrockneten SCILL-Katalysatorformkörper werden gewogen und über die Massenzunahme im Vergleich zum unbeschichteten Katalysator wird die erhaltene Beladung in Form des Porenfüllgrads  $\alpha$  berechnet.

Eine Übersicht, der nach dieser Methode hergestellten SCILL-Katalysatoren mit verschiedenen hohen Porenfüllgraden, ist Tabelle 10 zu entnehmen.



Abbildung 30: Apparatur mit rotierendem Glaskolben und Sprühvorrichtung für die Präparation von SCILL-Katalysatoren.

---

## 4.3. Analytik / Charakterisierung der Katalysatoren

### 4.3.1. Stickstoff-Physisorption

Einige ausgewählte Katalysatorproben wurden in dieser Arbeit mittels Stickstoff-Physisorption hinsichtlich ihrer spezifischen Oberfläche untersucht. Neben dem unbeladenen Referenzkatalysator „Katalysator D“ wurden frisch hergestellte SCILL-Katalysatoren mit verschiedenen Porenfüllgraden sowie Ausbaukatalysatoren nach der Reaktion vermessen.

Typischerweise werden ca. 2 g (20 Pellets) Katalysator für die Messungen verwendet. Proben aus dem Advanced TEMKIN-Reaktor wurden hiervon abweichend modulweise mit 10 Pellets Einwaage vermessen. Die Proben wurden zunächst bei 150 °C für 12 Stunden am Vakuum ausgeheizt, um Feuchtigkeit und anhaftende Verbindungen von der Oberfläche bzw. aus der IL zu entfernen. Die IL bleibt unter diesen Bedingungen stabil und aufgrund ihres geringen Dampfdrucks wird sie nicht entfernt. Die Stickstoff-Physisorptionsmessungen wurden im Anschluss auf einem *Quadrasorb evo*<sup>TM</sup> von *Quantachrome Instruments* mit Stickstoff bei 77,3 K in einem  $p/p_0$  Bereich von  $10^{-4}$  bis 0,99 durchgeführt. Die spezifische Oberfläche der Proben wurde nach der Gleichung von *Brunauer, Emmet und Teller* (BET) berechnet.<sup>[190]</sup>

### 4.3.2. Röntgenfluoreszenzanalyse (REM-XRF)

Zur Untersuchung der Elementverteilung wurde an ausgewählten Katalysatorproben eine Röntgenfluoreszenzanalyse mittels *Quantax Micro-XRF* von *Bruker AXS Microanalysis GmbH* durchgeführt. Das Spektrometer war an ein Rasterelektronenmikroskop *Phenom XL* von *Phenom World* (jetzt *ThermoFisher Scientific*) gekoppelt und wurde von Kollegen am Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik (CRT) der *Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg* durchgeführt.

### 4.3.3. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Röntgenphotoelektronenspektroskopische Untersuchungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Hess an der *Technischen Universität Darmstadt* durchgeführt. Verwendet wurde ein *SSX 100 ESCA* Spektrometer der Firma *Surface Science Laboratories Inc.* mit einer Al K $\alpha$ -Strahlung als Anregungsquelle (9 kV, 10 mA, Messfleckgröße 0,25 mm x 1,0 mm).

### 4.3.4. Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie (FK-NMR)

FK-NMR Messungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Buntkowsky an der *Technischen Universität Darmstadt* auf einem *Bruker AVANCE II+* Spektrometer mit 4mm *Bruker HX CPMAS* Sonde bei 400 MHz nominaler <sup>1</sup>H Frequenz durchgeführt. Die Protonenspektren wurden bei Raumtemperatur bei 8 kHz *Spinning Speed* aufgenommen.

#### 4.4. Reaktionstechnische Untersuchungen im BERTY- und Advanced TEMKIN-Reaktor

Die reaktionstechnischen Untersuchungen wurden in zwei verschiedenen Versuchsanlagen durchgeführt. Es wurde eine Versuchsanlage genutzt, deren Herzstück aus einem Differentialkreislaufreaktor vom BERTY-Typ (benannt nach dem Chemiker und Entwickler József M. Bertý<sup>[191-192]</sup>) bestand. In diesem BERTY-Reaktor erfolgte ein Großteil der Untersuchungen bezüglich des Einflusses der Beladung mit IL, der Temperatur sowie der Zusammensetzung des Feeds im Vergleich mit einem Benchmark-Katalysator. Die Experimente im Advanced TEMKIN-Reaktor dienten vor allem der Untersuchung des Desaktivierungsverhaltens.

##### 4.4.1. Aufbau des BERTY-Reaktors

Der in dieser Arbeit eingesetzte BERTY-Reaktor (Abbildung 32) ist in eine Versuchsanlage, bestehend aus Gasdosierung, Reaktor und Probennahmesystem eingebunden. Der schematische Aufbau ist in Abbildung 31 dargestellt.

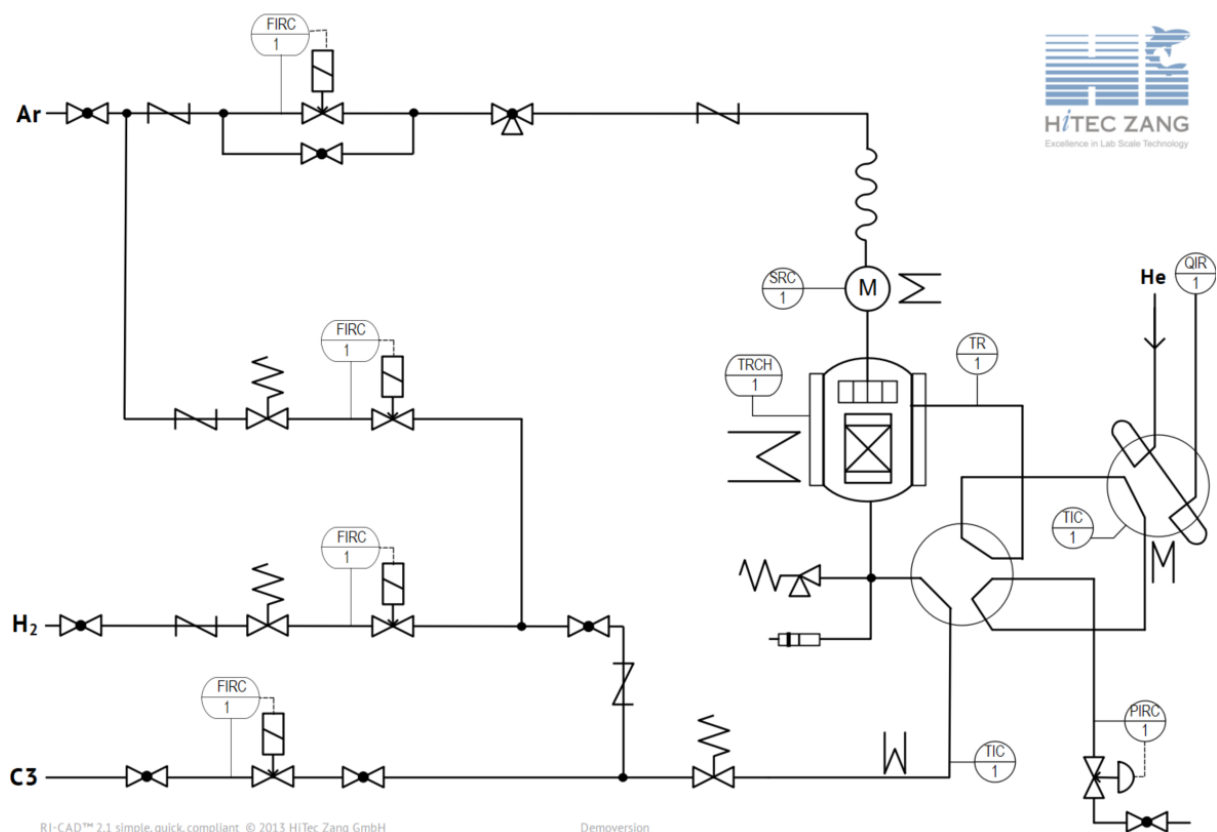


Abbildung 31: Anlagenfließbild des BERTY-Reaktors zur selektiven Gasphasenhydrierung von Propin.





Abbildung 32: Foto des in dieser Arbeit eingesetzten BERTY-Reaktors.

### Gasdosierung

Die Gase Wasserstoff und Argon werden aus Druckgasflaschen über das Labornetz bezogen und mittels Massendurchflussmessern Typ *EL-Flow* der Firma *Bronkhorst* dosiert (Kalibrierungen siehe Anhang). Das C3-Testgas, bestehend aus Propin, ggfs. auch Propen, dem Standard Ethan und Argon, wird über einen Corioliskraft-Massendurchflussregler gefördert. Alle drei Gasströme werden noch vor dem Reaktor vereinigt und über eine beheizte Leitung bis zum Reaktoreingang geführt. Aus Sicherheitsgründen können die Gasströme mittels Steuersoftware oder manuellem Notaus über Druckluft-Ventile unterbrochen werden. Ein zu Beginn der Experimente noch bestehender Nachteil war die Notwendigkeit den Koppelmagneten permanent mit Inertgas spülen zu müssen, um diesen vor aufsteigenden Gasen aus dem Reaktionsraum zu schützen. Vor allem Wasserstoff musste vermieden werden, da dieser das Magnetmaterial hydrieren würde, was die Zerstörung des Magneten zur Folge hätte. Aus diesem Grund verfügt der Reaktor über einen Spülgaszulauf am Reaktordeckel, der mit Argon gespeist wird und ebenfalls im Reaktorinneren mündet. In einer späteren Ausführung wurde der Magnet gekapselt verbaut, um die Problematik der Chemikalienunverträglichkeit auszuschließen.



## Reaktoreinheit

Die Reaktoreinheit des BERTY-Reaktors besteht, wie in Abbildung 33 zu sehen, aus den drei aus Edelstahl 1.4571 gefertigten Hauptbauteilen: Dem Reaktorbecher, dem Katalysatorkorb und dem Reaktordeckel mit Antriebseinheit und wurde von der Mechanikwerkstatt des Lehrstuhls für Chemische Reaktionstechnik (CRT) der *Friedrich-Alexander-Universität* Erlangen-Nürnberg entwickelt und gefertigt.

Er besitzt ein Nennvolumen von 250 mL und ist für Temperaturen bis 500 °C und Drücke bis 50 bar ausgelegt. Die Reaktorwelle wird über eine Magnetkupplung angetrieben, so dass das Reaktionsvolumen von der Atmosphäre getrennt ist. Im Gegensatz zu anderen kommerziellen BERTY-Reaktoren sind in dieser Ausführung höhere Drehzahlen bis 10000 min<sup>-1</sup> möglich.<sup>[193]</sup>

Das Zulaufrohr mündet von unten kommend in den Reaktorbecher. Darüber ist der Katalysatorkorb platziert, welcher durch drei Stahlstifte gehalten und im Reaktorbecher zentriert wird. Das Turbinenrad unterhalb des Deckels schließt den Reaktionsraum nach oben hin ab. Das eintretende Gas wird durch diesen Aufbau von unten kommend durch die Katalysatorschüttung geführt und durch die Turbine seitlich zwischen Reaktorbecherwand und Katalysatorkorb wieder nach unten geführt wodurch das hohe Kreislaufverhältnis realisiert wird. Über das seitlich angebrachte Ablaufrohr wird das austretende Gas zum Probennahmesystem bzw. ins Abgas geleitet. Durch dieses Ablaufrohr ist zusätzlich ein Thermoelement bis in die Mitte des Reaktors geführt, welches die Temperatur oberhalb der Katalysatorschüttung registriert. Zwischen Reaktordeckel und Reaktortopf wird vor dem Verschrauben ein Kammprofil mit beidseitig aufgebrachten Teflondichtringen eingelegt.

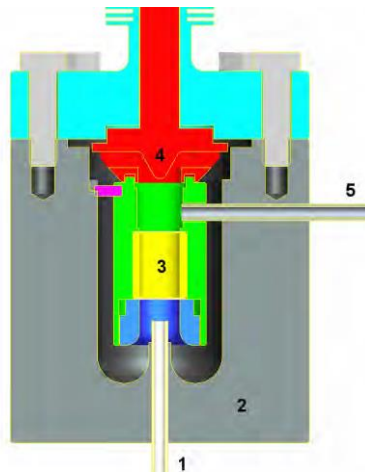


Abbildung 33: Längsschnitt durch den BERTY-Reaktor. 1 Zulauf, 2 Reaktorbecher, 3 Katalysatorkorb, 4 Turbinenrad, 5 Ablauf mit Thermoelement. (Abbildung aus<sup>[193]</sup>)

## Fixierung des Katalysators

Der Katalysator wird in einem Katalysatorkorb im Reaktor platziert. Der Korb besteht aus einem zylindrischen Gehäuse mit drei Stahlstiften zur Positionierung im Reaktorinneren, einem in vier Ringe segmentierten Innenzylinder mit Edelstahlnetzen zur Fixierung des Katalysators auf verschiedenen Ebenen und einer Fixiereinschraubung (Abbildung 34). Ein Querschnitt durch den Katalysatorkorb ist in Abbildung 35 gezeigt. Es kann ein Katalysatorvolumen von bis zu ungefähr  $4\text{ cm}^3$  aufgenommen werden.



Abbildung 34: Foto der einzelnen Katalysatorkorbbauteile.<sup>[194]</sup>

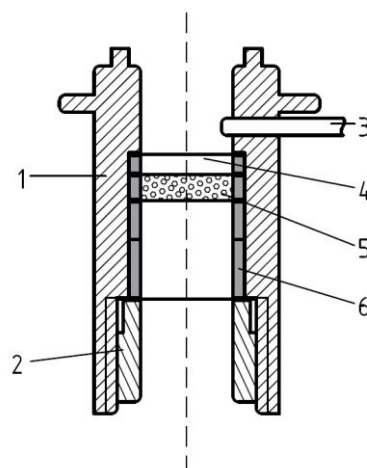


Abbildung 35: Schematischer Aufbau des Katalysatorkorbs. 1) Gehäuse mit Stiften zur Positionierung, 2) Fixiereinschraubung, 3) Thermoelement, 4) Edelstahlnetze, 5) Katalysatorschüttung, 6) Ringe des Innenzylinders.<sup>[194]</sup>

---

## Temperaturregelung

Der BERTY-Reaktor wird mit einer elektrischen Heizmanschette beheizt, die von einem PID-Regler 3216 von *Eurotherm* in ihrer Heizleistung gesteuert wird. In die Becherwand eingebrachte Thermoelemente greifen die Temperatur dazu ab. Um den magnetgekoppelten Antrieb vor Überhitzung zu schützen, ist ein Doppelmantel um das Motorgehäuse angebracht, welcher über einen Kryostaten auf 16 °C bis 18 °C gekühlt wird. Die Leitungen und die 6-Wege-Ventile werden durch anliegende Heizbänder der Firma *Horst GmbH* temperiert. Die Isolation wird mit Bändern aus Glaswolle realisiert.

## Druckregelung

Zur geregelten Steuerung des Reaktionsdrucks wird ein pneumatischer Vordruckregler (80037IP von *Kämmer*) verwendet, der mit einem normal-offenen Faltenbalgventil (PTFE-Packung, Stellite-Ventilkegel) ausgestattet ist. Druckluft von 2,5 bar sorgt für den Antrieb des Ventils, dessen Stellwerte von einem PID-Regler *dTron 380 plast* von *Jumo* vorgegeben werden. Die PID-Parameter für den schwingungsfreien Betrieb wurden aus einer vorhergehenden Arbeit übernommen.<sup>[194]</sup>

## Sicherheitsvorkehrungen

Zur Gewährleistung eines sicheren und kontinuierlichen Betriebs der Versuchsanlage, auch über mehrere Tage ohne Anwesenheit eines Betreibers, wurden technische Vorkehrungen getroffen. Im Steuermodul werden Überschreitungen von festlegbaren Temperatur- und Druckgrenzwerten, Kabelbruch, Stromausfall und Ausfall des Kühlkreislaufs überwacht und in Reihe mit dem manuellen Notaus geschaltet. Bei Ausfall eines oder mehrerer Systeme wird das Steuermodul die Anlage in einen sicheren Zustand versetzen und dazu die Heizung abschalten, die Gaszufuhr für Wasserstoff und Propingas über Druckluftventile unterbrechen und das Druckregelventil komplett öffnen. Der Spülgasstrom mit Argon wird dagegen bestehen bleiben und so noch im Reaktor befindliches Medium ins Abgas herauspülen. Zusätzlich ist der Reaktor mit einem Überströmer und einer Berstscheibe ausgestattet. Sollte der Druck auch nach der Notabschaltung weiter unkontrolliert ansteigen, würde sich zunächst der Überströmer öffnen und danach ggfs. die Berstscheibe ( $p > 50$  bar) zerbrechen und so den angestauten Druck ins Abgas entlassen.

Diese Vorkehrungen wurden zusätzlich zu den laborseitigen Sicherheitsvorrichtungen wie Rauchmelder oder Gassensoren zur Notabschaltung der Gasversorgung über die Hausleitung getroffen.

---

#### 4.4.2. Versuchsdurchführung im BERTY-Reaktor

##### Vorbereitende Schritte

Vor Beginn eines jeden Experiments wird die Anlage überprüft und vorbereitet. Folgende Schritte werden dazu durchgeführt:

- Erneuern der Kammprofilichtung am Reaktorgefäß
- Überprüfung der Leichtgängigkeit der Rotorwelle.
- Inbetriebnahme des Kryostaten und der Reaktorkühlung.
- Sicherstellung der korrekten Stellung der Gaszufuhrhähne.
- Öffnen der Absperrventile.
- Einschalten der Begleitbeheizung der Rohrleitungen und der Heizung der Probenschleife.
- Inbetriebnahme des Online-Gaschromatographen (GC).

Danach wird der Katalysator in den Katalysatorkorb eingefüllt und dieser in den Reaktor eingebaut. Der Reaktor wird verschlossen und das Thermoelement im Ablaufrohr verschraubt. Die verschlossene Apparatur wird einem Drucktest mit Argon bei 15 bar (zulässige Leckrate  $<0,3$  bar/h) unterzogen. Die Heizmanschette wird befestigt und über das Rückstellen des Notaus-Schalters wird die Anlage freigegeben. Die Turbine wird nun unter Argonfluss langsam auf die gewünschte Drehzahl gefahren. Es folgen die Vorbehandlung des Katalysators und die eigentlichen Experimente.

##### In situ Vorbehandlung

Die Katalysatoren werden für jeden Versuch ohne Vorbehandlung in den Reaktor eingebaut. Um reproduzierbare Bedingungen zu schaffen wird der Katalysator vor Beginn der Reaktion in situ reduziert. Hierzu wird der Katalysator unter einem Fluss von 10 mL/min Wasserstoff mit einer Rampe von 10 K/min auf 100 °C erhitzt, dort eine Stunde gehalten und im Anschluss wieder auf die gewünschte Reaktionstemperatur abgekühlt.

##### Starten eines Experiments

Die eigentlichen Experimente werden gestartet, indem Temperatur, Druck sowie die gewünschten Gasströme für die Einlaufphase des Katalysators eingestellt werden. Dieses Einlaufen wird bei standardisierten Bedingungen (45 °C,  $w/f = 789 \text{ g}_{\text{Kat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $p = 10 \text{ bar(g)}$ ) für jeden Katalysator gleichermaßen durchgeführt. Parallel dazu wird der Eingangsstrom gaschromatographisch analysiert. Nach drei Messungen wird die Probenschleife in den Ausgangsstrom geschaltet und das austretende Reaktionsgas bis zum Erreichen eines

---

stationären Zustandes analysiert. Ist dieser erreicht, werden die Reaktionsparameter variiert und erneut gewartet bis sich eine Stationarität in den Analyseergebnissen zeigt.

### Beenden eines Experiments

Zur Beendigung eines Versuchs wird zunächst der Zulauf des Propin-Prüfgases sowie von Wasserstoff gestoppt und die Absperrventile geschlossen. Die Sollwertvorgabe für den Reaktordruck wird auf Atmosphärendruck gestellt und der Reaktorinhalt über V28 kontrolliert in die Abgasleitung des Laborabzuges geleitet. Ebenso wird die Reaktorheizung ausgestellt. Die Begleitbeheizungen der Leitungen und die Heizung des Probenschleifenventils V26 bleiben zur Vermeidung von Kondensation in den Rohrleitungen eine Stunde auf Temperatur. Die Turbine wird heruntergefahren, wobei schnelle Lastwechsel zu vermeiden sind, und anschließend ausgeschaltet. Nach etwa zehnminütigem Spülen der Leitungen mit Argon wird dieser Zufluss ebenfalls gestoppt. Wichtig ist es, den Inertgasstrom der Rotorwelle aber weiter aufrecht zu erhalten, um den Magneten (in der ungekapselten Aufbau-Variante) weiterhin vor Resten an Reaktionsgasen zu schützen. Nach Abkühlen auf etwa 30 °C wird der Reaktor schließlich geöffnet und der Katalysator entnommen. Zuletzt wird das Reaktorgefäß, das Thermoelement sowie die Einzelteile des Katalysatorkorbes mit Aceton gereinigt und letztere 30 Minuten im Trockenschrank bei 50 °C getrocknet.

#### 4.4.3. Aufbau des Advanced TEMKIN-Reaktors

Weitere reaktionstechnische Untersuchungen wurden im Advanced TEMKIN-Reaktor durchgeführt. Dieser stellt eine Modifikation des TEMKIN-Reaktors dar und wurde im Arbeitskreis von *Prof. Claus* zuletzt von *Dr. Martin Kuhn* weiterentwickelt.<sup>[104, 195-196]</sup> Der folgende Abschnitt beschreibt den Aufbau und die experimentelle Versuchsdurchführung für die selektive Hydrierung von Propin in diesem Reaktor.

Das Fließbild des verwendeten Advanced TEMKIN-Reaktors ist in Abbildung 36 dargestellt. Wasserstoff, Argon und das Propingas werden getrennt über drei Massendurchflussregler (Typ *EL-Flow*, *Bronkhorst*) gefördert. So ist es möglich das Verhältnis von Wasserstoff zu Propin für die Experimente anzupassen. Die Volumenströme werden zuvor auf Normbedingungen (273,15 K, 1013 mbar) kalibriert. Der Advanced TEMKIN-Reaktor befindet sich in einem beheizbaren Umluftofen, dessen Temperatur 5 K unterhalb der Reaktortemperatur eingestellt wird. Die Leitungen, das 6-Port-Ventil (*Vici*) zur Probennahme sowie das 6-Wege-Mehrportventil (*Vici*) und der Vordruckregler (*Bronkhorst*) sind beheizbar, um ein Auskondensieren aus den Gasströmen zu vermeiden.

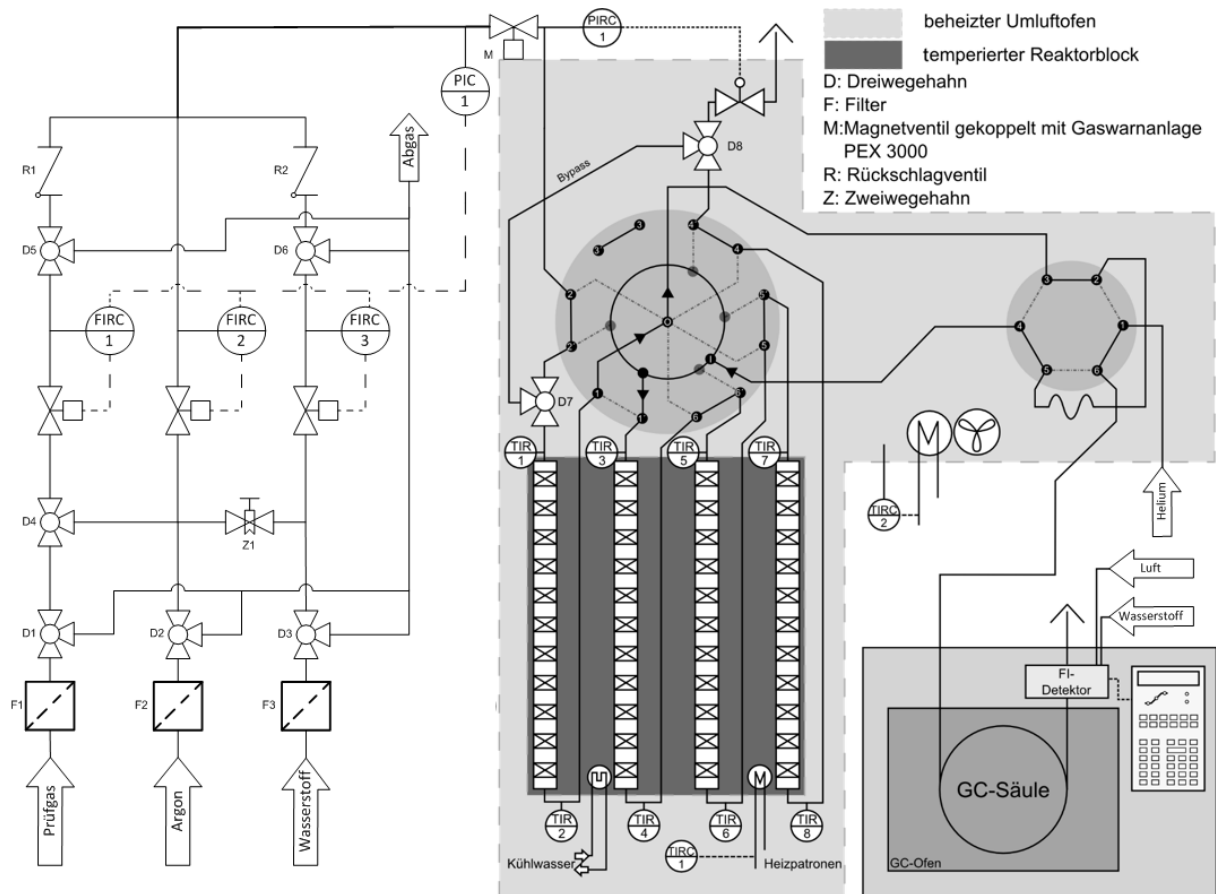


Abbildung 36: Anlagenfließbild des Advanced TEMKIN-Reaktors (Abbildung in Anlehnung an [104, 197]).

Aus Sicherheitsgründen wird permanent Gas aus dem Umluftofen abgesaugt und mittels Gasanalysator (PEX 3000) auf den Anteil brennbarer Bestandteile hin untersucht. Wird eine Grenze von 1 Vol.-% an brennbaren Bestandteilen überschritten, so wird die Gasversorgung über das Magnetventil vor dem Eintritt in den Umluftofen unterbrochen. Darüber hinaus wird der Druck innerhalb des Reaktors überwacht und bei Überschreiten der gesetzten Grenze von 15 bar werden die Massendurchflussregler auf einen Sollwert von 0 nmL/min gesetzt. Rückschlagventile verhindern ein Zurückströmen der Gase.

Der Advanced TEMKIN-Reaktor selbst ist in vier Module unterteilt, welche vertikal in einen zylindrischen Metallblock eingelassen werden (vgl. Abbildung 37 a & b). Die Temperierung erfolgt über vier Heizpatronen, die in den Metallblock eingelassen sind. Jedes Modul besteht aus einer Reaktorhülse, in die zwei aufeinander liegende Halbzylinder mit eingefrästen Kavitäten zur Aufnahme der Katalysatorformkörper (Abbildung 37 c) eingeschoben werden. Die Katalysatorformkörper werden von drei Seiten durch Halterungen in der Mitte der Kavitäten fixiert. Die Reaktorhülsen werden an Ein- und Ausgang mit Reaktorköpfen verschlossen und in das Leitungssystem der Anlage integriert. Thermoelemente (Typ K) an beiden Seiten der Reaktorhülsen ermöglichen die Temperaturaufzeichnung.

Eine GC-Probe des Reaktionsgases kann vor oder nach dem Reaktor bzw. zwischen den einzelnen Modulen über das 6-Wege-Ventil abgegriffen, in den GC injiziert und analysiert werden. Das im Prüfgas enthaltene Ethan wird als interner GC-Standard verwendet.

Die Steuerung und Überwachung der gesamten Anlage erfolgte mit einer auf *Visual Basic* basierenden Steuersoftware.

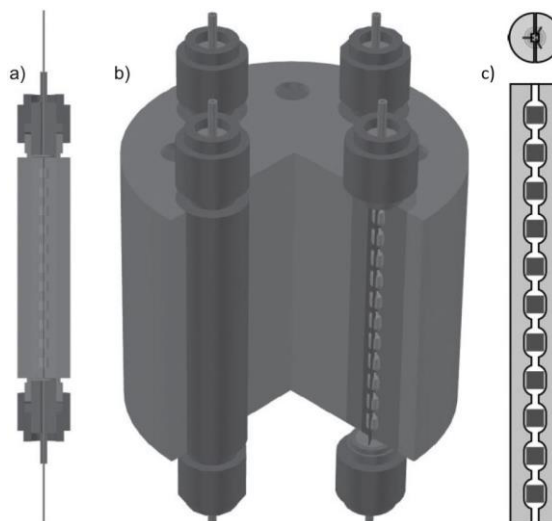


Abbildung 37: a) Reaktormodul mit angebrachten Reaktorköpfen, eingeschobenen Halbzylindern und Thermoelementen, b) aufgeschnittener Reaktorblock mit allen Modulen, c) Aufsicht eines Halbzylinders mit Pellets und bzw. Querschnitt zweier verbundener Halbzylinder (Abbildung entnommen aus <sup>[195]</sup>).

#### 4.4.4. Versuchsdurchführung im Advanced TEMKIN-Reaktor

##### Vorbereitende Schritte

Pro Modul werden jeweils 10 Katalysatorpellets und ein Inertpellet gleicher Größe und Form eingebaut und das Gewicht jedes einzelnen Pellets zuvor erfasst. Die erste Kavität wird dabei mit dem Inertpellet belegt, um für konstante Strömungs- und Temperaturbedingungen an den folgenden Formkörpern zu sorgen. Nachdem alle Module in das Leitungssystem integriert und die eingestellten Temperaturen (Reaktor 45 °C, Leitungen 130 °C) erreicht sind, erfolgt ein Drucktest des Reaktorsystems bei ca. 12 bar zunächst mit Argon und im Anschluss mit Wasserstoff. Die Leckrate soll dabei nicht größer als 0,5 bar/h sein.

##### In situ Vorbehandlung

Die Katalysatoren werden vor jedem Test in-situ im Wasserstoffstrom (20 NmL/min) drei Stunden bei 100 °C reduziert (Heizrampe 1 K/min) und im Anschluss unter Wasserstoffatmosphäre auf die gewählte Reaktionstemperatur abgekühlt.

---

## Starten eines Experiments

Das Experiment wird gestartet, indem zunächst die Bedingungen für die Einlaufphase eingestellt werden. Diese Standardbedingungen sind 45 °C, 10 bar Überdruck und eine Katalysatorbelastung (*GHSV*, *Gas Hourly Space Velocity*) von ca. 4200 h<sup>-1</sup>. Der Ablaufstrom aus dem letzten Modul wird alle 15 Minuten mittels online-GC analysiert. Ist der Umsatz über drei aufeinanderfolgende Messungen konstant, werden die eigentlichen Versuchsparameter eingestellt. Nach erneuter Stationarität können die Parameter variiert werden.

## Beenden eines Experiments

Zum Beenden eines Experiments werden zuerst die Zuläufe von Wasserstoff und Propin-Prüfgas gestoppt. Argon wird zunächst weiter dosiert, um den Reaktor zu spülen. Der Druck wird auf Atmosphärendruck abgelassen, die Heizung abgestellt und der Umluftofen geöffnet. Nach Abkühlen des Reaktors wird auch der Argonzulauf gestoppt und die Reaktormodule ausgebaut und geöffnet. Die Katalysatorpellets werden modulweise entnommen, erneut gewogen und für eine mögliche spätere Analyse vorgehalten.

### 4.4.5. Versuchsanalytik

#### Online-Gaschromatograph am BERTY-Reaktor

Die Analyse der Gasströme erfolgte mittels Online-GC nach einem automatisierten Ablauf. Über ein 6-Wege-Ventil kann die Probenschleife (10 µL) des Probennahmesystems wahlweise in den Zu- oder Ablaufstrom des BERTY-Reaktors geschaltet werden. Die quantitative Analyse der Proben findet auf einem Gaschromatographen *GC-2010* von *Shimadzu* statt. Zur Auftrennung wird eine Säule vom Typ *RT-Alumina BOND/MAPD* (30 m, 0,53 mm Innendurchmesser, 10 µm Filmdicke) von *Restek* eingesetzt. Als mobile Phase wird Helium (*N50*, *Air Liquide*) mit einer Lineargeschwindigkeit von 40 cm min<sup>-1</sup> verwendet. Der Injektor wird auf 220 °C und ein Splitverhältnis von 20:1 eingestellt. Die Detektion erfolgt mittels Flammenionisationsdetektor (FID, 240 °C, 40 mL min<sup>-1</sup> H<sub>2</sub>, 400 mL min<sup>-1</sup> Luft und 30 mL min<sup>-1</sup> He). Die auf dem Gerät eingestellten Betriebsparameter sind auch Tabelle 3 zu entnehmen. Die Temperatur des Ofens wird ausgehend von einer isothermen Phase bei 125 °C über zwei Rampen bis auf 240 °C erhöht (vgl. Tabelle 4 und Abbildung 38). So ist es möglich, sowohl die leichtsiedenden Komponenten zu trennen als auch die Hochsieder in einer akzeptablen Zeit von der Säule zu spülen. Die Datenerfassung und Integration der Peaks wurden mit der mitgelieferten Software durchgeführt. Über die Steuersoftware der Anlage kann, nachdem die Grundeinstellungen am GC eingetragen sind, der Start einer Messreihe ausgelöst werden. Auch das Schalten der Probenschleife in den Zu- bzw. Ablaufstrom ist über die Steuersoftware möglich. Mit der beschriebenen Methode konnten die Substanzen Propen, Propan, mehrere



C6-Oligomere sowie nicht abreagiertes Propin identifiziert und quantifiziert werden (Retentionszeitentabelle siehe Tabelle 18 im Anhang). Zur besseren Quantifizierung wurde der GC auf Propin, Propen und Propan mit Ethan als internem Standard kalibriert. Für die weiteren Substanzen wurden sogenannte Responsefaktoren in der Auswertung verwendet. Responsefaktoren berücksichtigen die Ionisierungsfähigkeit eines Moleküls in der FID-Flamme und dem daraus resultierenden elektrischen Signal gegenüber einem anderen Molekül. Die hier verwendeten Responsefaktoren wurden nach der „Effective Carbon Number“-Methode (ECN-Methode) berechnet.<sup>[198]</sup> Diese berücksichtigt unterschiedliche Beiträge von verschiedenen gebundenen Kohlenstoffatomen, aber auch Molekülgruppen und Heteroatomen. Die in dieser Arbeit verwendeten ECN-Beiträge zur Berechnung von Responsefaktoren wurden von *Scanlon* und *Willis* veröffentlicht.<sup>[199]</sup> Die Berechnung ist im Anhang in Kapitel 8.5.3 dargestellt.

Tabelle 3: Betriebsparameter des GC für die Versuche im BERTY-Reaktor.

<b>Mobile Phase</b>	Art:	Helium
	Reinheit:	5.0
<b>Stationäre Phase</b>	Hersteller:	Restek
	Modell:	RT-Alumina BOND/MAPD
	Länge:	30 m
	Innendurchmesser:	0,53 mm
	Filmdicke	10 $\mu$ m
<b>Split</b>	Temperatur:	220 °C
	Lineargeschwindigkeit:	40 cm s <sup>-1</sup>
	Splitverhältnis:	20
	Spülgas:	3 mL min <sup>-1</sup>
	Spülgasstrom:	Helium
<b>FID</b>	Temperatur:	240 °C
	Wasserstoffstrom:	40 mL min <sup>-1</sup>
	Luftstrom:	400 mL min <sup>-1</sup>
	Makeup-Strom (Helium):	30 mL min <sup>-1</sup>
<b>Probenschleife</b>	Volumen:	10 $\mu$ L
	Rückstellzeit nach Injektion:	2 min

Tabelle 4: Temperaturprogramm der GC-Methode für die Versuche im BERTY-Reaktor.

Rate [K min <sup>-1</sup> ]	Temperatur [°C]	Dauer [min]	Retentionszeit [min]
-	125	5	5
10	200	0	12,5
20	240	5	19,5

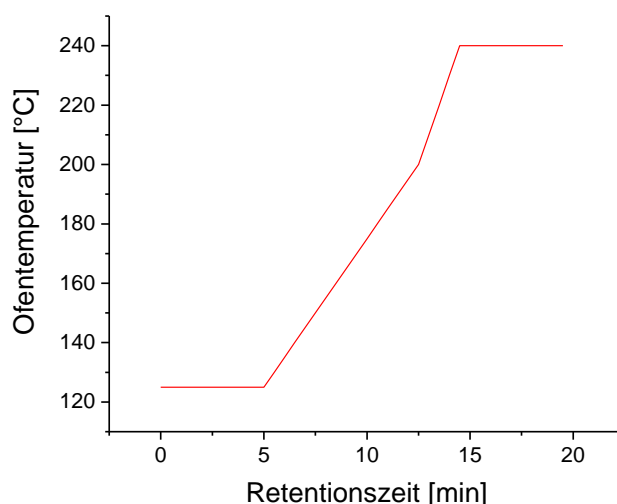


Abbildung 38: Graphische Darstellung des Temperaturprogramms für die Versuche im BERTY-Reaktor.

### Online-Gaschromatograph am Advanced TEMKIN-Reaktor

Die gaschromatischen Analysen der Proben aus den Versuchen im Advanced TEMKIN-Reaktor wurden auf einem GC 6890 Series Plus von Hewlett Packard mit Flammenionisationsdetektor durchgeführt. Zur Trennung des Substanzgemisches wurde eine Säule *RT-Alumina BOND/MAPD* (30 m, 0,53 mm Innendurchmesser, 10 µm Filmdicke) von Restek verwendet. Die weiteren Einstellungen können Tabelle 5 entnommen werden.

In Tabelle 6 wird das in der GC verwendete Temperaturprogramm mit der verwendeten Fließgeschwindigkeit dargestellt. Dieses Programm wurde so angepasst, dass die Analytik inklusive der C6-Komponenten innerhalb von 12 Minuten möglich ist. Mit den anschließenden 3 Minuten Abkühlzeit ist eine Probenahme alle 15 Minuten möglich.

Tabelle 5: Betriebsparameter des GC für die Versuche im Advanced TEMKIN-Reaktor.

<b>Mobile Phase</b>	Art:	Helium
	Reinheit:	5.0
<b>Stationäre Phase</b>	Hersteller:	Restek
	Modell:	RT-Alumina BOND/MAPD
	Länge:	30 m
	Innendurchmesser:	0,53 mm
<b>Fluss</b>	Filmstärke:	10 $\mu\text{m}$
	Fließgeschwindigkeit:	4 mL min <sup>-1</sup>
	Temperatur:	240 °C
	Wasserstoffstrom:	40 mL min <sup>-1</sup>
<b>FID</b>	Luftstrom:	400 mL min <sup>-1</sup>
	Makeup-Strom (Helium):	30 mL min <sup>-1</sup>

Tabelle 6: Temperaturprogramm für den online-GC des Advanced TEMKIN-Reaktors.

Rate	Temperatur	Dauer	Retentionszeit
	[°C]	[min]	[min]
-	115	5	5
20	240	5	12

#### 4.4.6. Umsatz- und Selektivitätsberechnung

Die Berechnung der reaktionstechnischen Größen, wie der Umsatz bezogen auf Propin  $X_{\text{Propin}}$  und die Selektivitäten  $S$  zu den Produkten und Nebenprodukten, basieren auf der im Anhang in Kapitel 8.5.2 dargelegten Kalibrierung des GC.

Die aus den Chromatogrammen bestimmten Peakflächen  $A$  der Komponenten  $i$  werden auf den Standard normiert und in Stoffmengenströme umgerechnet (Gleichung (4.2)). Dabei ist  $A_i$  die Peakfläche der Komponente  $i$  und  $A_{\text{Ethan}}$  die Peakfläche des Standards Ethan,  $V_{\text{C3}}$  der Verdünnungsfaktor des C3-Testgases im Reaktor,  $n_{\text{Ethan}}$  der Stoffmengenanteil des Standards Ethan im C3-Testgasstrom,  $f_i$  der substanzspezifische Responsefaktor.

$$\dot{n}_i = \frac{A_i}{A_{\text{Ethan}}} \cdot V_{\text{C3}} \cdot \dot{n}_{\text{Ethan}} \cdot f_i \quad (4.2)$$

Die berechneten Stoffmengenanteile im Produktstrom werden anschließend für die Berechnung der Umsätze und Selektivitäten verwendet. Der Umsatz an Propin berechnet sich dementsprechend aus den Eingangsströmen (mit Index „0“) und den gemessenen Ausgangsströmen (Gleichung (4.3)).

$$X_{\text{Propin}} = \frac{\dot{n}_{\text{Propin},0} - \dot{n}_{\text{Propin}}}{\dot{n}_{\text{Propin},0}} \quad (4.3)$$

Die Selektivitäten für Propen, Propan und die C6-Komponenten werden über Gleichung (4.4) bis (4.6) bestimmt. Die Eingangsströme dieser Verbindungen sind typischerweise „null“. Im Falle der durchgeführten Selektivhydrierung mit einem Propin/Propen-Gemisch ist hier allerdings die Berücksichtigung des Eingangsstroms von Propen wichtig.

$$S_{\text{Propen}} = \frac{\dot{n}_{\text{Propen}} - \dot{n}_{\text{Propen},0}}{\dot{n}_{\text{Propin},0} - \dot{n}_{\text{Propin}}} \quad (4.4)$$

$$S_{\text{Propan}} = \frac{\dot{n}_{\text{Propan}} - \dot{n}_{\text{Propan},0}}{\dot{n}_{\text{Propin},0} - \dot{n}_{\text{Propin}}} \quad (4.5)$$

$$S_{\text{C6}} = \frac{\sum \dot{n}_{i,\text{C6}} - \dot{n}_{\text{C6},0}}{\dot{n}_{\text{Propin},0} - \dot{n}_{\text{Propin}}} \quad (4.6)$$

Dabei steht  $\sum \dot{n}_{i,\text{C6}}$  für die Summe aller ermittelten C6-Komponenten.

---

## 5. Ergebnisse und Diskussion

---

### 5.1. Diffusions- und Löslichkeitsmessungen

Der in der Literatur beschriebene Aufbau bedient sich eines Absolutdruckaufnehmers, um den Druckverlauf zu erfassen und ist damit technisch limitiert, wenn es darum geht sehr kleine Druckunterschiede zu erfassen. Dieser Aufbau wurde zunächst realisiert und Messergebnisse werden in Kapitel 5.1.2 zu Vergleichszwecken dargestellt. Der in dieser Arbeit weiterhin verwendete Aufbau mittels Differenzdruckmessung stellt eine dahingehend verbesserte Modifikation dar, da er es ermöglicht auch sehr kleine Druckunterschiede und damit sehr kleine Mengen an gelöstem Gas zu detektieren. Mittels dieser Apparatur wurden Henry-Konstanten und Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff in den ILs [EMIM][NTf<sub>2</sub>], [BMIM][NTf<sub>2</sub>], [HMIM][NTf<sub>2</sub>] und [OMIM][NTf<sub>2</sub>] bei Temperaturen zwischen 293,15 K und 343,15 K bestimmt und der Einfluss der Alkylseitenkette untersucht. Für die Phasengrenzfläche Gas/IL konnte von *Lovelock et al.* nachgewiesen werden, dass die Ausrichtung der Alkylkette am Kation der IL die Struktur der Phasengrenzfläche und somit die Löslichkeit und den Phasenübergang beeinflussen.<sup>[200]</sup> Das Zusammenspiel all dieser Effekte ist jedoch sehr kompliziert und bis heute nicht im Detail geklärt.

Darüber hinaus wurden in dieser Arbeit Diffusion und Löslichkeit von Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO<sub>2</sub>) in [BMIM][NTf<sub>2</sub>] untersucht und mit den Ergebnissen von Wasserstoff verglichen.

Im Folgenden werden zunächst die Ergebnisse der Validierungsmessungen und im Anschluss die erhaltenen Ergebnisse zu Löslichkeit und Diffusion dargestellt.

#### 5.1.1. Validierungsmessungen

Nach dem Aufbau der Apparatur wurden zunächst Validierungsmessungen durchgeführt. Hierzu wird CO<sub>2</sub> als Gas und die IL [BMIM][NTf<sub>2</sub>] als Referenzsystem herangezogen, da hier bereits Daten in der Literatur vorliegen. Die Messungen erfolgten in einem Temperaturbereich zwischen 293,15 K und 323,15 K und die Daten wurden wie im experimentellen Teil beschrieben ausgewertet. Die erhaltenen Diffusionskoeffizienten für  $D_{\text{CO}_2}$  liegen in der Größenordnung von  $10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  und die Werte der Henry-Konstanten liegen zwischen  $29 \times 10^5 \text{ Pa}$  und  $50 \times 10^5 \text{ Pa}$ . Wie in Abbildung 39 gezeigt, stimmen diese Werte in adäquater Weise mit der Literatur überein.<sup>[183, 201]</sup> Die leichten Abweichungen in der Diffusionsgeschwindigkeit im Bereich der niedrigeren Temperaturen, könnten durch die unterschiedliche IL Reinheiten (99,5 % Literatur, 98 % experimentell) oder im Wassergehalt (<50 ppm Literatur, 0,06% experimentell) begründet sein.

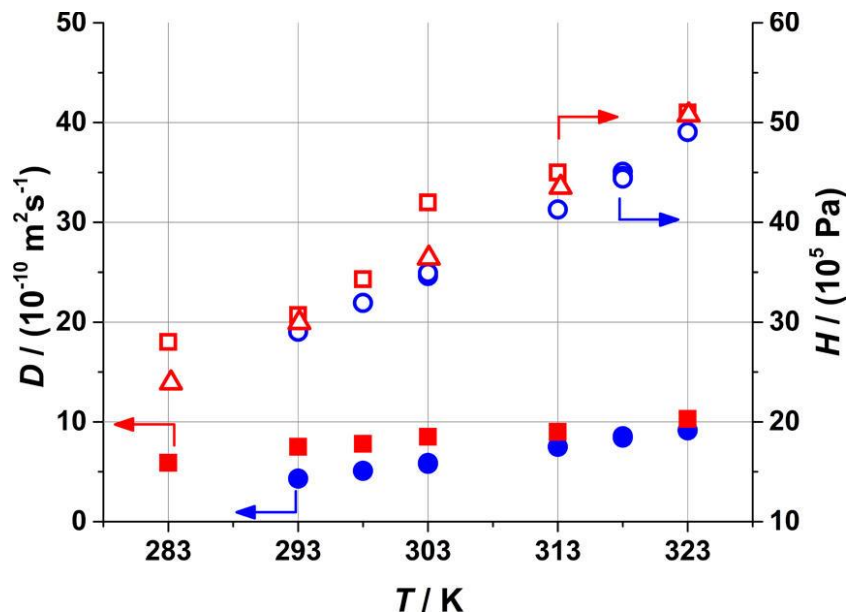


Abbildung 39: Henry-Konstante  $H$  und Diffusionskoeffizienten  $D$  des Systems [BMIM][NTf<sub>2</sub>] und CO<sub>2</sub>:  $D_{\text{experimental}}$  (●),  $H_{\text{experimental}}$  (○),  $D$  berichtet von Hou (■)<sup>[183]</sup>,  $H$  berichtet von Hou (□)<sup>[183]</sup>,  $H$  berichtet von Jacquemin et al. (△)<sup>[201]</sup>.

### 5.1.2. Verbesserte Auflösung und Reproduzierbarkeit

In ersten Experimenten wurde zu Vergleichszwecken die bei Hou und Baltus beschriebene Methode angewendet. Für diese auf der Messung des Absolutdrucks basierenden Methode wurden Probleme mit der verlässlichen Datenaufnahme und Auswertung festgestellt, wenn wenig lösliche Gase, im Besonderen Wasserstoff, vermessen werden sollten. Das Signalrauschen war mit 0,5 mbara gegenüber der Druckabnahme von 3,0 mbara aufgrund der Gasabsorption in der IL relativ hoch (vgl. Abbildung 40a).

Aus diesem Grund werden streuende Werte für die Diffusion aus dem Fit-Verfahren erhalten. Bei wiederholten Gasaufnahme-Messungen von Wasserstoff in [BMIM][NTf<sub>2</sub>] bei 303 K beträgt die Unsicherheit des Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{H}_2}$  bei einem Konfidenzlevel von 95 % etwa 25 % des Mittelwertes (Abbildung 41a). Durch den Einsatz des modifizierten Versuchsaufbaus mit Differenzdruckmessung kann die Auflösung der Messdaten deutlich verbessert werden (Abbildung 40b). Das Signalrauschen beträgt nun ca. 0,01 mbar, und die Unsicherheit der Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{H}_2}$  kann auf 7 % reduziert werden (Abbildung 41b). Die Henry-Konstanten zeigen Unsicherheiten von ca. 3 % des Mittelwertes bei beiden Versuchsaufbauten.

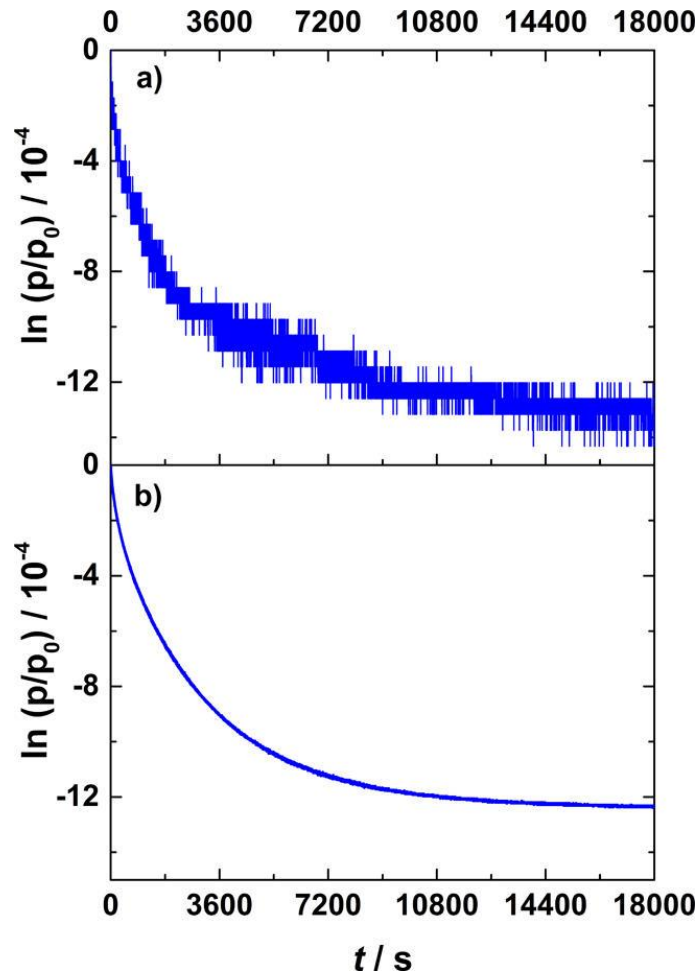


Abbildung 40: Experimentelle Druckdaten, gemessen mit a) Absolutdruckverfahren und b) Differenzdruckverfahren. Experimentelle Bedingungen: [BMIM][NTf<sub>2</sub>],  $L = 3.8$  mm (a) und  $4.5$  mm (b),  $H_2$ ,  $p_0 = 1900$  mbar,  $T = 303$  K.

Bei Absolutdruckmessungen setzt sich der Gesamtdruckverlust  $\Delta p$  aus den beiden Teilen  $\Delta p_{\text{abs,IL}}$ , aus der Absorption des Gases in die IL, und  $\Delta p_{\text{ads,wall}}$ , aus der Adsorption des Gases an die Wand der Messzelle, zusammen. Mit dem in dieser Arbeit modifizierten Versuchsaufbau mittels Differenzdruckmessung kann der Einfluss der Wandadsorption auf ein Minimum reduziert werden. Wegen der Baugleichheit können sehr ähnlich große Gasmengen an den Wandinnenflächen der Mess- und Referenzzelle adsorbieren. Somit ist der Adsorptionsanteil vernachlässigbar gering und die Absorption in die IL bestimmt den hauptsächlichen Druckabfall. Besonders wenn die Absorption in die IL sehr gering ist, kommt dieser Vorteil des modifizierten Messaufbaus zum Tragen.

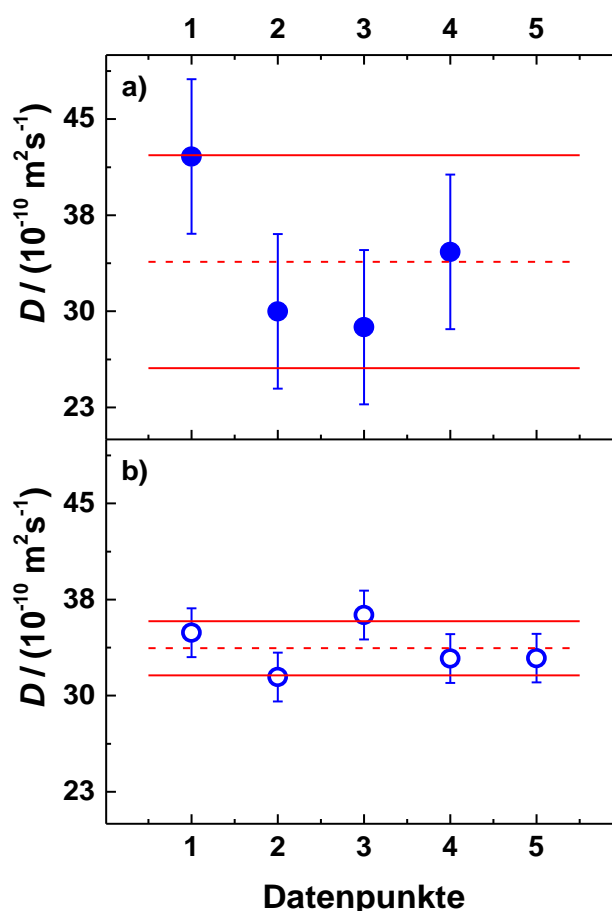


Abbildung 41: Reproduzierbarkeit der Diffusionskoeffizienten  $D_{H_2}$ , nach Auswertung experimenteller Daten, die mit a) Absolutdruckverfahren (●) und b) Differenzdruckverfahren (○) gemessen wurden. Mittelwert (---) und Unsicherheitsgrenzen (—), die das 95 %ige Konfidenzniveau darstellen.

### 5.1.3. Diffusion von Wasserstoff – Einfluss von Temperatur und Alkylseitenkette

Die berechneten Diffusionskoeffizienten  $D_{H_2}$  von  $H_2$  in  $[C_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$  liegen im Bereich zwischen  $(20 \text{ bis } 65) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Barghi et al. sind die einzigen, die ebenfalls solche  $D_{H_2}$ -Werte berichten. Ihre Werte von  $(5 \text{ bis } 20) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  in  $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$  passen perfekt zu den hier erhaltenen Ergebnissen. Abbildung 42 zeigt, dass die  $H_2$ -Diffusion  $D_{H_2}$  mit der Temperatur zwischen 303 K und 333 K in allen untersuchten ILs nahezu linear ansteigt. Die beobachtete Tendenz lässt sich qualitativ durch den Zusammenhang zwischen Diffusion und Viskosität  $\eta$  erklären, der allgemein als  $D_{\text{gas}} \propto \eta^{-n}$  bekannt ist. Wie in Tabelle 7 dargestellt, nehmen die Viskositäten der ILs mit steigender Temperatur ab, während die Diffusion zunimmt. Diese Erklärung wird auch von Gonzalez-Miguel et al.<sup>[202]</sup> für  $\text{CO}_2$  und Barghi et al.<sup>[185]</sup> für  $H_2$  in ILs angeführt. Bezüglich des Einflusses der Alkyl-Seitenkettenlänge des Imidazoliumkations auf die Diffusion neigen längere Ketten erst ab  $n = 8$  dazu diese zu reduzieren (vgl. Abbildung 43). Gonzalez-Miguel et al. fanden für  $\text{CO}_2$  in  $[C_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$  abnehmende



Diffusionsgeschwindigkeiten mit wachsender Alkyl-Seitenkettenlänge und erklären dies durch steigende Viskositäten bei einer festen Temperatur.

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit wird ersichtlich, dass die Diffusionskoeffizienten von  $H_2$  in [EMIM][NTf<sub>2</sub>], [BMIM][NTf<sub>2</sub>] und [HMIM][NTf<sub>2</sub>] ziemlich dicht beieinander liegen und dass die Diffusion in [HMIM][NTf<sub>2</sub>] bei Temperaturen oberhalb 323 K schneller wird, was bedeutet, dass die Viskosität nicht der (einzige) Grund sein kann, der die Diffusion beeinflusst. Andere Effekte müssen den Viskositätseffekt überlagern. Eine Erklärung könnte sein, dass Gas-IL-Gemische andere Viskositäten und Temperaturabhängigkeiten aufweisen als reine ILs, wie für verschiedene [C<sub>n</sub>MIM][PF<sub>6</sub>] ILs von Tomida et al. berichtet.<sup>[203]</sup> Ein weiterer zu berücksichtigender Punkt ist die nanostrukturelle Ordnung in ILs. MD-Simulationen von Canongia Lopes und Pádua für eine homologe Reihe von ILs auf Basis von 1-Alkyl-3-methylimidazolium-Kationen [C<sub>n</sub>MIM] zeigen, dass für  $n \geq 4$  eine Aggregation der Alkyl-Seitenketten in unpolaren Domänen erfolgt.<sup>[204]</sup> Mit zunehmender Länge der Alkyl-Seitenkette werden diese unpolaren Domänen größer und bilden zunächst einzelne isolierte Inseln und mit weiterer Zunahme der Alkyl-Seitenkettenlänge ein kontinuierliches Netzwerk aus. Das Ausbilden dieser Netzwerke selbst ist abhängig von den Eigenschaften von Kationen und Anionen sowie der Temperatur.<sup>[174]</sup> Wenn dieses Netzwerk in [HMIM][NTf<sub>2</sub>] im Vergleich zu beispielsweise [BMIM][NTf<sub>2</sub>] bei der gegebenen Temperatur von 323 K bereits stärker ausgeprägt ist, kann man sich gut vorstellen, dass die Diffusion in diesen Kanälen einfacher abläuft und damit schneller erfolgt.

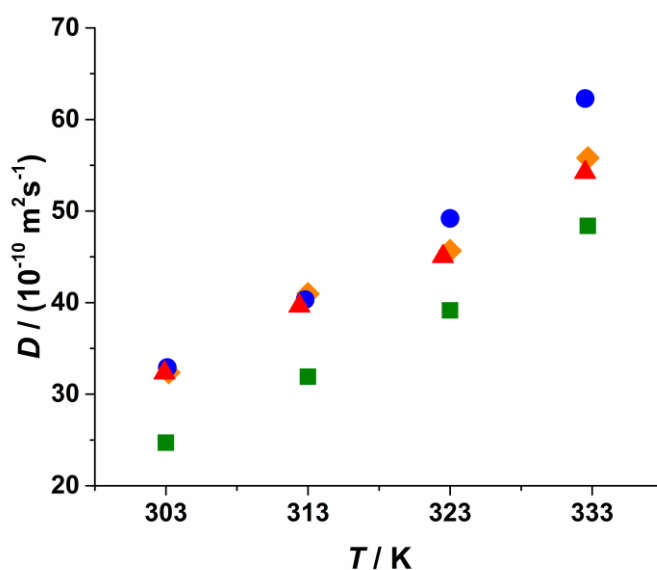


Abbildung 42: Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten  $D_{H_2}$  für  $H_2$  in verschiedenen [NTf<sub>2</sub>]-basierten ILs. Das Kation wurde variiert: [EMIM] (▲), [BMIM] (◆), [HMIM] (●), [OMIM] (■).

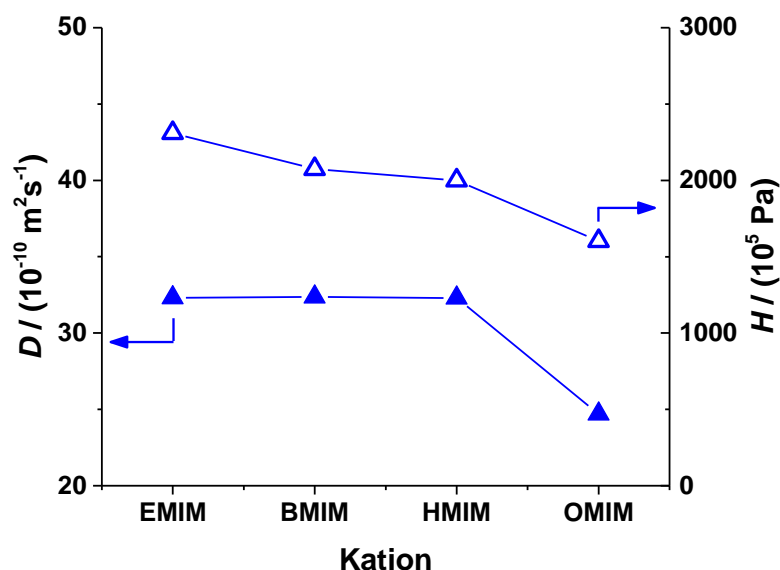


Abbildung 43: Diffusionskoeffizienten  $D_{H_2}$  (▲) und Henry-Konstanten  $H_{H_2}$  (△) von  $H_2$  bei 303 K in [EMIM][NTf<sub>2</sub>], [BMIM][NTf<sub>2</sub>], [HMIM][NTf<sub>2</sub>] und [OMIM][NTf<sub>2</sub>].

Tabelle 7: Ausgewählte dynamische Viskositäten  $\eta$  von [C<sub>n</sub>MIM][NTf<sub>2</sub>].<sup>[205]</sup> Ils wurden bei Temperaturen bis 333 K am Vakuum getrocknet, was der in dieser Arbeit verwendeten Probenvorbereitung ähnlich ist. IL-Reinheiten betragen 99 %.

$T$ [K]	$\eta$ [mPa·s]			
	[EMIM][NTf <sub>2</sub> ]	[BMIM][NTf <sub>2</sub> ]	[HMIM][NTf <sub>2</sub> ]	[OMIM][NTf <sub>2</sub> ]
303,15	27,781	41,122	56,298	73,199
313,15	20,367	28,279	37,467	47,504
323,15	15,499	20,449	26,254	32,559
333,15	12,158	15,376	19,203	23,346

#### 5.1.4. Löslichkeit von Wasserstoff – Einfluss von Temperatur und Alkylseitenkette

Für die Löslichkeit von  $H_2$  in [C<sub>n</sub>MIM][NTf<sub>2</sub>] ILs wurden in dieser Arbeit Henry-Konstanten  $H_{H_2}$  zwischen  $1380 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  und  $2310 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  berechnet. Ein Wert von  $H_{H_2} = 4500 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  in [BMIM][NTf<sub>2</sub>] bei 298 K wird von Dyson et al. berichtet.<sup>[206]</sup> Sie verwenden die <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bei erhöhten Drücken von 10,1 MPa und führten eine lineare Extrapolation durch, um Werte für die Henry-Konstante bei Atmosphärendruck zu erhalten. Die erhöhten Drücke waren notwendig, um genügend  $H_2$  zu lösen und so die Nachweisgrenze der Methode zu überwinden. Dennoch zeigt der ausgewiesene Wert die gleiche Größenordnung im

Vergleich mit  $2075 \cdot 10^5$  Pa bei 303 K in der vorliegenden Arbeit. Die Temperaturabhängigkeit von  $H_{H_2}$  ist in Abbildung 44 dargestellt. Es ist wichtig, sich der invers proportionalen Beziehung zwischen der Löslichkeit und der Henry-Konstante  $H_{\text{gas}}$  bewusst zu sein: Kleinere Werte der Henry-Konstante bedeuten eine höhere Löslichkeit des Gases in der jeweiligen Flüssigkeit. Wasserstoff zeigt in allen untersuchten ILs ein etwa linear abnehmendes Verhalten für  $H_{H_2}$  bei steigender Temperatur – also eine Zunahme der Löslichkeit. Dies steht im Widerspruch zum Verhalten der meisten Gase. Normalerweise wird eine Abnahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur erwartet. Für  $H_2$  scheint dieses ungewöhnliche Verhalten allerdings üblich zu sein, da der inverse Temperatureffekt in der Literatur für eine Reihe von  $H_2$ /IL-Systemen berichtet wird.<sup>[173, 207-208]</sup> Bezüglich des strukturellen Einflusses des  $[C_n\text{MIM}]$ -Kations steigt die  $H_2$ -Löslichkeit mit zunehmender Länge der Alkyl-Seitenkette an. Auch dieses Ergebnis lässt sich mit der bereits erwähnten nanostrukturellen Ordnung in ILs, die von *Canongia Lopes* und *Pádua* beobachtet wurde, erklären. Längere Alkylketten führen zu größeren unpolaren Bereichen und damit zu einer höheren Löslichkeit, da das unpolare  $H_2$ -Molekül in den unpolaren Bereichen gut solvatisiert werden kann.<sup>[209-210]</sup>

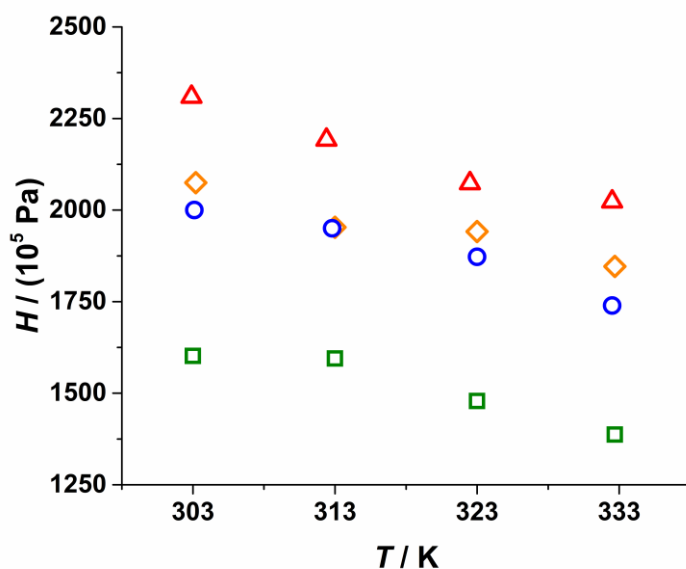


Abbildung 44: Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstanten  $H_{H_2}$  für  $H_2$  in verschiedenen  $[\text{NTf}_2]$ -basierten ILs. Das Kation wurde variiert:  $[\text{EMIM}]$  ( $\Delta$ ),  $[\text{BMIM}]$  ( $\diamond$ ),  $[\text{HMIM}]$  ( $\circ$ ),  $[\text{OMIM}]$  ( $\square$ ).

### 5.1.5. Vergleich verschiedener Gase

In der vorliegenden Arbeit wurden des Weiteren Messungen für Kohlenmonoxid CO und Kohlendioxid  $\text{CO}_2$  in  $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$  durchgeführt. Sowohl CO als auch  $\text{CO}_2$  zeigen eine langsamere Diffusion im Vergleich zu  $H_2$  in  $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$ . Während  $D_{H_2}$  im Bereich von  $(20 \text{ bis } 40) \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  liegt, zeigen die Kohlenstoffoxide ganz ähnliche Werte im Bereich von (4

bis  $10 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Für alle drei Gase ist erwartungsgemäß ein Anstieg der Diffusion mit steigender Temperatur zwischen 293,15 K und 343,15 K festzustellen (Abbildung 45). Die Aktivierungsenergien  $E_a$  für die  $\text{H}_2$ -Diffusion in vier  $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$  ILs sowie die CO- und  $\text{CO}_2$ -Diffusion in  $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$  wurden aus einem Arrhenius-Diagramm bestimmt (Abbildung 46). Die erhaltenen Daten sind in Tabelle 8 dargestellt. Auch Aktivierungsenergien der Selbstdiffusion und Viskosität sind zum Vergleich angegeben. Da diese Werte deutlich größer sind ( $> 12 \text{ kJ/mol}$ ) als die der Gasdiffusion, scheint sich der für die  $\text{H}_2$ - und CO-Diffusion in ILs erforderliche Mechanismus der Molekularbewegung von dem der Selbstdiffusion und der IL-Viskosität zu unterscheiden. Im Vergleich zu herkömmlichen organischen Lösungsmitteln und Wasser diffundieren die untersuchten Gase in ILs eine Größenordnung langsamer, was auf die höhere Viskosität in ILs zurückzuführen ist. Eine Auswahl einiger  $D_{\text{gas}}$ - und  $H_{\text{gas}}$ -Werte in herkömmlichen Lösungsmitteln ist in Tabelle 9 aufgeführt. Im Gegensatz dazu lassen sich für Löslichkeiten keine solch allgemeinen Unterschiede zwischen traditionellen Lösungsmitteln und ILs finden. Die Löslichkeit hängt stark von der jeweiligen Gas-Flüssigkeits-Kombination ab. Wie aus den in dieser Arbeit bestimmten Löslichkeiten hervorgeht, sind Kohlenstoffoxide in  $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$  im Allgemeinen besser löslich als  $\text{H}_2$ . Die Henry-Konstanten folgen der Reihenfolge  $\text{H}_2 > \text{CO} > \text{CO}_2$  bei jeweils konstanter Temperatur (Abbildung 47). Die Differenz zwischen  $\text{H}_2$  ( $\sim 10^8 \text{ Pa}$ ) und  $\text{CO}_2$  ( $\sim 10^6 \text{ Pa}$ ) beträgt zwei Größenordnungen. Im Gegensatz zu  $\text{H}_2$  nimmt die Löslichkeit beider Kohlenstoffoxide mit der Temperatur wie erwartet ab.

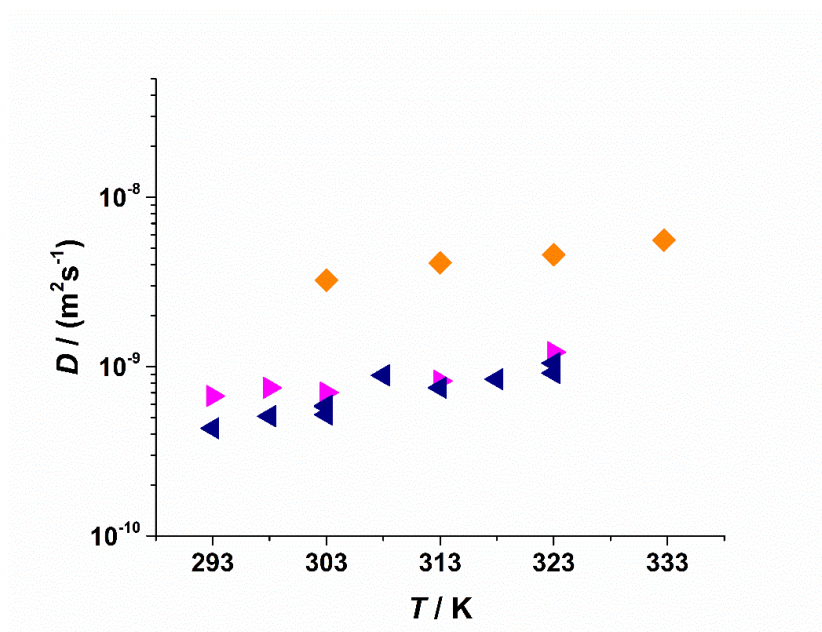


Abbildung 45: Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{gas}}$  für  $\text{H}_2$  (♦), CO (▶) und  $\text{CO}_2$  (◀) in  $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$ .

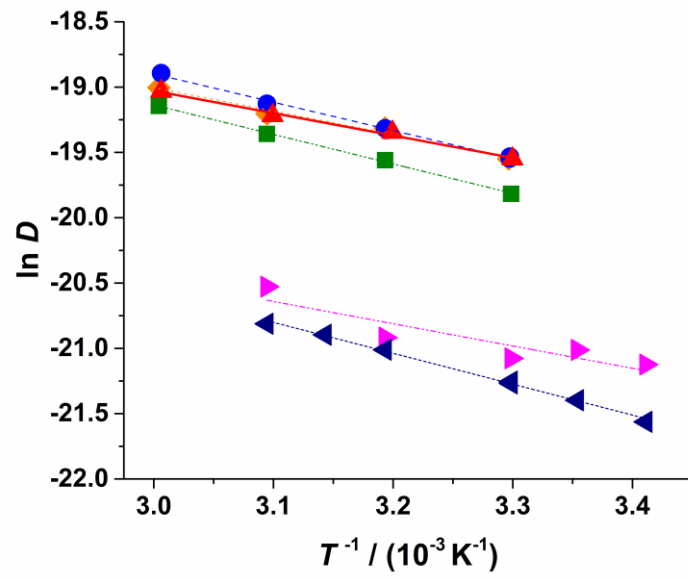


Abbildung 46: *Arrhenius* Auftragung der Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{gas}}$  von  $\text{H}_2$  in [EMIM][NTf<sub>2</sub>] ( $\blacktriangle$ ), [BMIM][NTf<sub>2</sub>] ( $\blacklozenge$ ), [HMIM][NTf<sub>2</sub>] ( $\bullet$ ) und [OMIM][NTf<sub>2</sub>] ( $\blacksquare$ ), sowie CO ( $\blacktriangleright$ ) and CO<sub>2</sub> ( $\blacktriangleleft$ ) in [BMIM][NTf<sub>2</sub>].

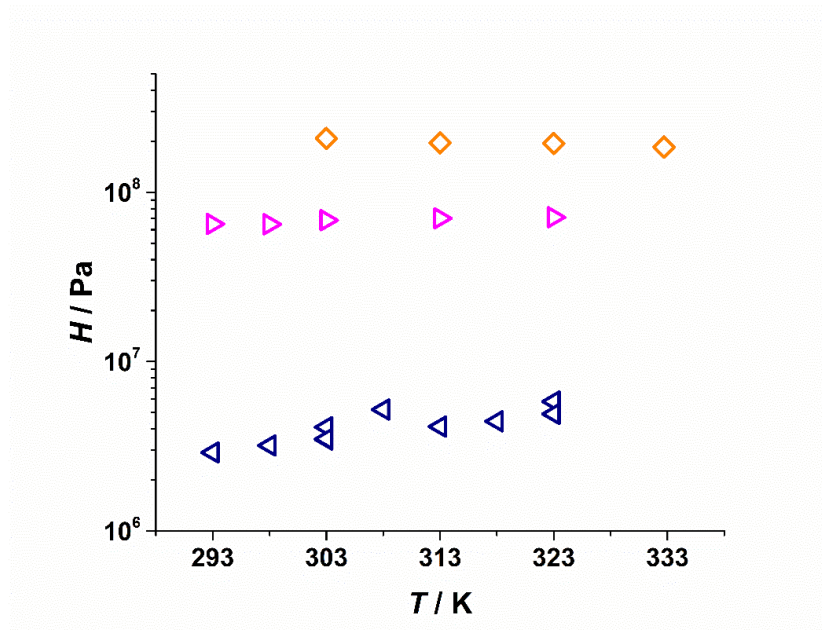


Abbildung 47: Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstanten  $H_{\text{gas}}$  von  $\text{H}_2$  ( $\blacklozenge$ ), CO ( $\blacktriangleright$ ) and CO<sub>2</sub> ( $\blacktriangleleft$ ) in [BMIM][NTf<sub>2</sub>].

Tabelle 8: Aktivierungsenergien  $E_a$  für die Gasdiffusion in ILs, Selbstdiffusion und IL-Viskositäten.

IL	Gas	Aktivierungsenergie $E_a$ der ... [kJ/mol]		
		... Gasdiffusion in ILs	... Selbstdiffusion von Anion und Kation <sup>a</sup>	... IL Viskosität <sup>a</sup>
[EMIM][NTf <sub>2</sub> ]	H <sub>2</sub>	14,2	27,5	24
[BMIM][NTf <sub>2</sub> ]	H <sub>2</sub>	18,0	33,1	32
[HMIM][NTf <sub>2</sub> ]	H <sub>2</sub>	14,9	36,9	31
[OMIM][NTf <sub>2</sub> ]	H <sub>2</sub>	17,1		32 <sup>b</sup>
[BMIM][NTf <sub>2</sub> ]	CO	14,2	33,1	32
[BMIM][NTf <sub>2</sub> ]	CO <sub>2</sub>	19,7	33,1	32

<sup>a</sup> Aktivierungsenergien der Selbstdiffusion und Viskosität stammen aus der Literatur.<sup>[182]</sup><sup>b</sup> Berechnet aus *Arrhenius*-Plot, Viskositätsdaten aus Literatur.<sup>[211]</sup>Tabelle 9: Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{gas}}$  und Henry-Konstanten  $H_{\text{gas}}$  der Gase CO<sub>2</sub>, CO und H<sub>2</sub> in ausgewählten traditionellen organischen Lösungsmitteln sowie in ILs.

Gas	Flüssigkeit	$T$ [K]	$D_{\text{gas}}$ [10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	Ref	$T$ [K]	$H_{\text{gas}}$ <sup>a</sup> [10 <sup>5</sup> Pa]	Ref
CO <sub>2</sub>	Ethanol	298,10	4,11	[212]	298,15	159,2	[213]
	Toluol	298	4,89	[212]	298	100	[213]
	Wasser	303,15	2,25	[214]	303,15	1640	[135]
	[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	303,15	0,27	[178]	303,15	59	[215]
	[BMIM][NTf <sub>2</sub> ]	303,15	0,58	<sup>b</sup>	303,15	35	<sup>b</sup>
CO	Ethanol	298,10	--		298	2092,2	[213]
	Toluol	298	5,70	[212]	295	1289	[168]
	Wasser	303,15	2,42	[216]	303,15	--	
	[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	--	--		295	3270	[168]
	[BMIM][NTf <sub>2</sub> ]	303,15	0,70	<sup>b</sup>	303,15	682	<sup>b</sup>
H <sub>2</sub>	Ethanol	293,15	15,10	[216]	293,15	5900	[206]
	Cyclohexan	298	9,63	[217]	298	2570	[206]
	Wasser	298,15	3,37	[214]	293	68000	[206]
	[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	308	0,949	[185]	308	1892	[218]
	[BMIM][NTf <sub>2</sub> ]	303,15	3,24	<sup>b</sup>	303,15	2075	<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Einige Henry-Konstanten wurden neu berechnet mittels  $H_{\text{gas}} = p/x$ , mit dem Partialdruck  $p$  des Gases und dem Stoffmengenanteil  $x$  des gelösten Gases.<sup>b</sup> Diese Arbeit

### 5.1.6. Korrelationsgleichungen

Empirische Korrelationsgleichungen für die Diffusion von gelösten Stoffen in traditionellen Lösungsmitteln und Flüssigkeiten sind in der Literatur bekannt.<sup>[219]</sup> Ausgehend von diesen Ansätzen entwickelten einige Autoren auch Korrelationsgleichungen für die Diffusion von gelösten Stoffen in ILs.<sup>[178, 182-183]</sup>

Eine weit verbreitete empirische Korrelation ist die *Wilke-Chang*-Gleichung (Gleichung (5.1)), die üblicherweise für traditionelle Lösungsmittel verwendet wird. Der Assoziationsfaktor  $\alpha$  charakterisiert die Wechselwirkungen mit den Lösungsmitteln. Er reicht von 1,0 für nicht assoziierte Lösungsmittel bis 2,6 für Wasser. Auch für ILs wurde die *Wilke-Chang*-Gleichung aufgestellt. *Moganty* und *Baltus* berichten über einen  $\alpha$ -Wert von 7,5 für die CO<sub>2</sub>-Diffusion in verschiedenen ILs,<sup>[182]</sup> was allerdings einem von *Morgan et al.* für Imidazolium-basierte ILs angegebenen Wert von 0,15 widerspricht.<sup>[178]</sup> Auch von *Hou* und *Baltus* werden Assoziationsfaktoren für die *Wilke-Chang*-Gleichung berichtet. Sie liegen zwischen 17,5 und 33,3.<sup>[183]</sup> Um eine optimale Anpassung an diese Art von empirischer Gleichung zu erhalten, wurde in dieser Arbeit ein Wert von  $\alpha = 197,2$  ermittelt. Dennoch waren die vorhergesagten Werte meist bis zu 50 % kleiner als die Messwerte (Abbildung 48).

$$D_{\text{gas}} = 7.4 \cdot 10^{-8} \left( \frac{T (\alpha MW_{\text{IL}})^{0.5}}{\eta_{\text{IL}} V_{\text{gas}}^{0.6}} \right) \quad (5.1)$$

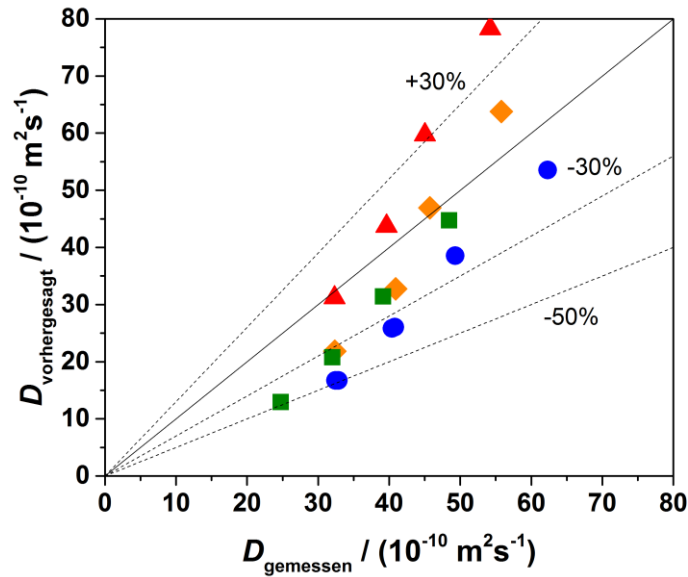


Abbildung 48: Vergleich von experimentell gemessenen Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{H}_2}$  mit vorhergesagten Werten nach der *Wilke-Chang*-Korrelation (Gleichung (5.1)(5.4)). Der Assoziationsfaktor  $\alpha = 197,2$  für die *Wilke-Chang*-Korrelation wurde mittels Fit an die Daten bestimmt. [EMIM][NTf<sub>2</sub>] (▲), [BMIM][NTf<sub>2</sub>] (◆), [HMIM][NTf<sub>2</sub>] (●) und [OMIM][NTf<sub>2</sub>] (■).

Von *Hou* und *Baltus* ist eine weitere Korrelationsgleichung bekannt (Gleichung (5.2)).<sup>[183]</sup> Da diese Gleichung speziell für [NTf<sub>2</sub>]-basierte ILs entwickelt wurde, konnte angenommen werden, dass eine bessere Vorhersage für die experimentellen Daten damit möglich sei. Es stellte sich allerdings heraus, dass die in der Literatur angegebenen Parameter unzureichend sind, um die in dieser Arbeit gemessenen  $D_{H_2}$ -Werte mittels Gleichung (5.2) vorherzusagen. Es werden wesentlich kleinere Werte als die gemessenen vorhergesagt (Abbildung 49). Ein besseres Ergebnis konnte nach Anpassung der Parameter an die experimentellen Daten erzielt werden. Die vorhergesagten Werte weichen weniger als 15 % von den beobachteten Werten ab. Allerdings scheint der Faktor der Viskosität  $\eta_{IL}$  insensitiv zu sein und kaum einen Einfluss auf die berechneten Werte zu haben. Die Standardfehler aller angepassten Parameter sind größer als 55 %, weshalb diese Art der Korrelationsgleichung im vorliegenden Fall nicht empfohlen werden kann.

$$D_{gas} = A \cdot \eta_{IL}^B \cdot MW_{IL}^C \cdot \rho_{IL}^D \cdot T^E \quad (5.2)$$

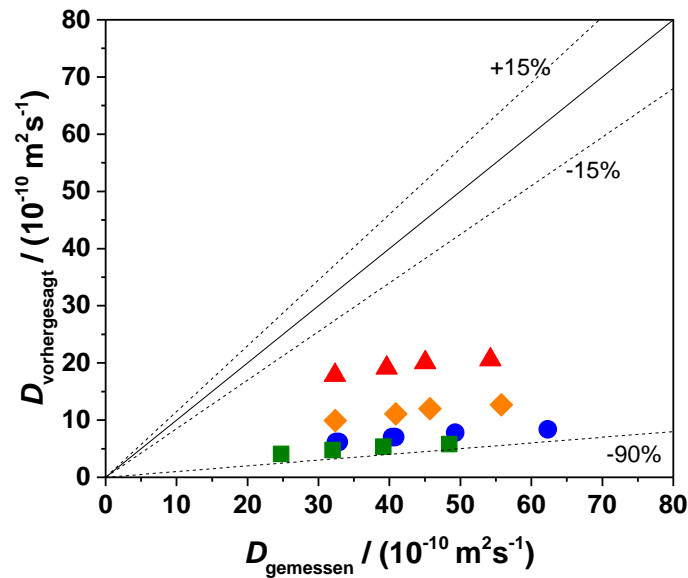


Abbildung 49: Vergleich von experimentell gemessenen Diffusionskoeffizienten  $D_{H_2}$  mit vorhergesagten Werten nach *Hou* und *Baltus* (Gleichung (5.2)). Die Parameter  $A = 6,7 \cdot 10^5$ ,  $B = -0,66$ ,  $C = -0,89$ ,  $D = 4,8$ ,  $E = -3,3$  wurden der Originalliteratur entnommen. [EMIM][NTf<sub>2</sub>] (▲), [BMIM][NTf<sub>2</sub>] (◆), [HMIM][NTf<sub>2</sub>] (●) und [OMIM][NTf<sub>2</sub>] (■).

*Moganty* und *Baltus* entwickelten des Weiteren eine empirische Gleichung zur Darstellung der CO<sub>2</sub>-Diffusion in ILs mit [NTf<sub>2</sub>]-Anionen (Gleichung (5.3)). Viskosität  $\eta_{IL}$ , Temperatur  $T$  und Aktivierungsenergie der Viskosität  $E_a^{vis}$  sind die einzigen statistisch signifikanten Parameter, die darin verwendet werden.<sup>[182]</sup> Die aus dieser Arbeit vorliegenden experimentellen  $D_{H_2}$ -Daten aus 12 Messungen mit [EMIM][NTf<sub>2</sub>], [BMIM][NTf<sub>2</sub>] und [OMIM][NTf<sub>2</sub>] wurden für



die Parameterbestimmung der Gleichung verwendet. Daraus resultieren  $A = 1,11122 \cdot 10^{-4}$ ,  $B = -0,70433$  und  $C = -14,18353$ . Die vorhergesagten Diffusionskoeffizienten liegen innerhalb von  $\pm 15\%$  der Messwerte (Abbildung 50).

$$D_{\text{gas}} = A \cdot \eta_{\text{IL}}^B \exp\left(\frac{C \cdot E_a^{\text{vis}}}{T}\right) \quad (5.3)$$

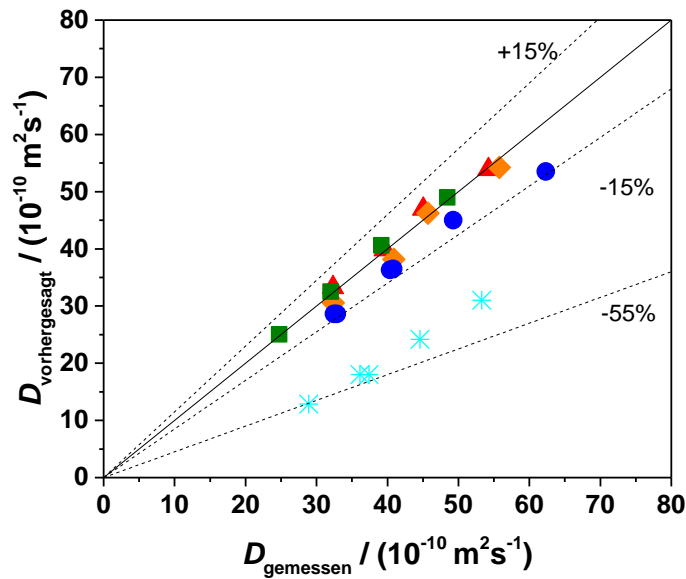


Abbildung 50: Vergleich von experimentell gemessenen Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{H}_2}$  mit vorhergesagten Werten der *Moganty*-Korrelationsgleichung (5.3). Die Parameter  $A = 1,11122 \cdot 10^{-4}$ ,  $B = -0,70433$  und  $C = -14,18353$  wurden durch Anpassen an eigene experimentelle Daten bestimmt. [EMIM][NTf<sub>2</sub>] (▲), [BMIM][NTf<sub>2</sub>] (◆), [HMIM][NTf<sub>2</sub>] (●), [OMIM][NTf<sub>2</sub>] (■) und [OMA][NTf<sub>2</sub>] (\*).

Um die Qualität der Korrelationsgleichung zu testen, wird überprüft ob experimentelle Daten vorhergesagt werden können, die nicht in die Parameteranpassung einbezogen wurden. Zu diesem Zweck wurden die Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{H}_2}$  von  $\text{H}_2$  in [HMIM][NTf<sub>2</sub>] sowie [OMA][NTf<sub>2</sub>] vorhergesagt und in Abbildung 50 aufgenommen. Für [HMIM][NTf<sub>2</sub>] zeigten die vorhergesagten Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{H}_2}$  eine sehr gute Übereinstimmung innerhalb von  $\pm 15\%$  der Messwerte, was nicht sonderlich überrascht, da die IL Teil der homologen Reihe [C<sub>n</sub>MIM][NTf<sub>2</sub>] ist. Bei einem Wechsel des Kations auf [OMA] wurde die Vorhersage jedoch wieder ungenauer und die Diffusionskoeffizienten wurden mit bis zu 55 % Abweichung deutlich unterschätzt.

Eine breitere Gültigkeit der Korrelation kann ggfs. durch Modifikation der Gleichung erreicht werden, z.B. durch Hinzufügen eines Terms, der die Art der IL berücksichtigt. Darüber hinaus wäre es sinnvoll, für die Parameterschätzung eine möglichst breite Datenbasis zu verwenden.

---

Dennoch ist es zweifelhaft ob eine allgemeine Korrelationsgleichung, die erfolgreich die Diffusion für eine Vielzahl von Gas/IL-Kombinationen voraussagt, überhaupt angegeben werden kann, da diese Korrelationen empirischer Natur sind und vermutlich die intrinsischen Ursachen von Diffusionsprozessen niemals richtig abbilden. Dieser Mangel in der Vorhersagbarkeit von Diffusionskoeffizienten unterstreicht die Notwendigkeit experimenteller Messungen, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurden.

## 5.2. Katalysatoreigenschaften

Ein wichtiger Punkt zur Charakterisierung von Flüssigfilm-Trägerkatalysatoren, wie den hier verwendeten SCILL-Katalysatoren, ist die Benetzung des Trägers mit Flüssigkeit. Eine Kenngröße hierfür ist die massenbezogene Beladung oder der volumenbezogene Porenfüllgrad. Wichtig ist auch die Flüssigkeitsverteilung. Liegt die IL auf der äußeren Oberfläche vor oder ist sie ins Porensystem des Trägers eingezogen? Und wie gleichmäßig ist diese Verteilung? *Haumann et al.* konnten mittels Festkörper-NMR-Messungen zeigen, dass sich für Porenfüllgrade  $< 10\%$  inselartige Bereiche aus IL auf den Porenwänden ausbilden.<sup>[220]</sup> Bei höherer Beladung wurde kein Signal für freie Silanolgruppen an der Oberfläche des Trägers detektiert. Daraus lässt sich schließen, dass sich ein monomolekularer Film auf der Oberfläche des Trägers gebildet hat, aber nicht ob ein kontinuierliches homogenes Anwachsen des Films stattfindet. Neben den Textureigenschaften der SCILL-Katalysatoren ist aber auch die Wechselwirkung der IL mit den katalytischen Aktivzentren von entscheidender Bedeutung. Dies geht aus Studien von *Arras et al.* hervor, in denen eine Art Ligandeneffekt für SCILL-Katalysatoren beschrieben wird.<sup>[163]</sup> Im Folgenden sollen diese Aspekte bei den in dieser Arbeit verwendeten Katalysatorsystemen beleuchtet werden.

### 5.2.1. Textureigenschaften von SCILL-Katalysatoren

Bei den meisten heterogenen Katalysatoren lässt sich ein komplexer struktureller Aufbau beobachten. Textur und Porosität sorgen für den Aufbau einer Oberfläche, auf der die katalytisch aktiven Zentren den Reaktionspartnern zugänglich sind. Außerdem beeinflussen die Poren mit ihrer Größe und Form die Stofftransportprozesse, welche zwangsweise vor und nach der eigentlichen Reaktion ablaufen. Somit wirkt sich der strukturelle Aufbau von Feststoffkatalysatoren direkt auf deren Aktivität und Selektivität aus. Das Beschichten eines porösen Feststoffes mit einer IL führt zwangsweise zu einer Verringerung der inneren Oberfläche und des verfügbaren Porenvolumens. Daraus ergibt sich die Frage, inwieweit das Beschichten diese Größen verringert und wie sich dies wiederum auf die Katalyse auswirkt.

Daher soll mit Hilfe der folgenden Parameter die physikalische Struktur und Textur der SCILL-Systeme näher beschrieben werden:

- Beladung  $\varepsilon$
- Porenfüllgrad  $\alpha$
- Spezifische Oberfläche des unbeschichteten und beschichteten Katalysators  $A_{\text{BET},0}$  bzw.  $A_{\text{BET}}$
- Schichtdicke  $s_{\text{IL}}$

### Beladung und Porenfüllgrad

Die Beladung  $\varepsilon$  ist, ähnlich wie die Beladung eines Trägermaterials mit Edelmetall in der klassischen heterogenen Katalyse, definiert als das Verhältnis der Masse der aufgetragenen IL  $m_{\text{IL}}$  und der Masse des unbeladenen Katalysators  $m_{\text{Kat},0}$ .

$$\varepsilon = \frac{m_{\text{IL}}}{m_{\text{Kat},0}} \quad (5.4)$$

Üblicher ist es im Bereich der geträgerten ILs allerdings den Porenfüllgrad  $\alpha$  anzugeben. Er ist die charakteristische Größe für die Beladung eines porösen Trägermaterials mit IL und ist definiert als das Verhältnis zwischen dem Volumen der aufgetragenen IL  $V_{\text{IL}}$  und dem spezifischen Porenvolumen des unbeschichteten Katalysators  $V_{\text{pore},0}$ .

$$\alpha = \frac{V_{\text{IL}}}{V_{\text{pore},0}} \quad (5.5)$$

Für die frisch präparierten Katalysatoren wurde der Porenfüllgrad aus dem spezifischen Porenvolumen und der Massenzunahme nach der Sprühimprägnierung mit IL nach (5.6) berechnet.

$$\alpha = \frac{\frac{m_{\text{Kat}} - m_{\text{Kat},0}}{\rho_{\text{IL}}}}{V_{\text{pore},0}} \quad (5.6)$$

### Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche wurde mittels Stickstoff-Physisorption für SCILL-Katalysatorproben mit einem Porenfüllgrad zwischen 1 % und 73 % untersucht. Auch der unbeschichtete Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> „Katalysator D“ wurde vermessen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 10 und Abbildung 51 dargestellt. Für den unbeschichteten Katalysator wurde eine BET-Oberfläche von

11,20 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> bestimmt. Durch eine Beschichtung mit IL nimmt die Oberfläche wie erwartet stetig ab und erreicht für den am höchsten beladenen Katalysator SCILL-73 einen Minimalwert von 1,88 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Nach Einsatz der Katalysatoren in der Reaktion wurden einige Proben erneut mittels Stickstoff-Physisorption vermessen. Die berechneten BET-Oberflächen zeigen eine Verkleinerung gegenüber den frischen Katalysatorproben. Dieser Rückgang lässt auf Bildung von Oligomeren schließen, die sich als Ablagerungen auf der Katalysatoroberfläche abgeschieden haben. Besonders für den unbeschichteten Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schalenkatalysator „Katalysator D“ scheint dieser Vorgang mit einer Verringerung von 1 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> etwas stärker ausgeprägt zu sein als bei den SCILL-Katalysatoren.

Die Auswirkungen der Beschichtung mit IL auf das Porenvolumina und die Porenradienverteilung konnten mittels Stickstoff-Physisorption nicht aussagekräftig ausgewertet werden, da der „Katalysator D“ vorwiegend eine makroporöse Verteilung mit Porendurchmessern > 50 nm aufweist, welche mit dieser Methode nicht gut zu vermessen ist. Es ist normalerweise davon auszugehen, dass die kleinsten Poren im Mikrobereich aufgrund von Kapillarkräften zuerst mit IL komplett gefüllt vorliegen bevor auch die größeren Poren durch die IL verblocken und damit unzugänglich werden.<sup>[221]</sup> Auch könnte es möglich sein, dass bei Porengeometrien mit schmalen Eingängen, diese verblocken noch bevor die Pore mit IL gefüllt ist. Da „Katalysator D“ wie aus Voruntersuchungen bekannt ist, keine Poren im Bereich  $d_{\text{pore}} < 2$  nm besitzt und nur einen geringen Anteil von 5,6 % im mesoporösen Bereich zwischen 2 nm und 50 nm aufweist, dürften diese Effekte des Verblockens von Poren im vorliegenden Fall nicht ins Gewicht fallen.

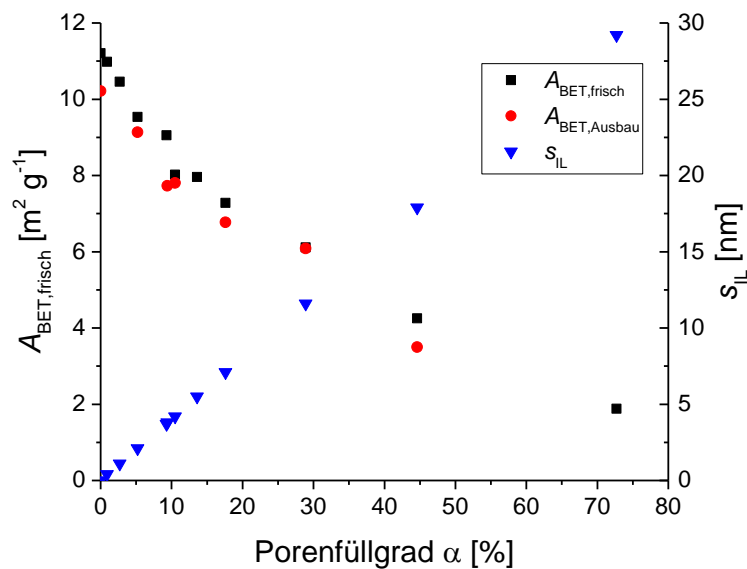


Abbildung 51: Abhängigkeit der BET-Oberfläche  $A_{\text{BET}}$  und der Schichtdicke  $s_{\text{IL}}$  vom Porenfüllgrad  $\alpha$  für die SCILL-Katalysatoren (vgl. Tabelle 10).

Tabelle 10: Mittels Stickstoff-Physisorption ermittelte spezifische Oberflächen der frisch hergestellten Katalysatoren  $A_{\text{BET,frisch}}$  im Vergleich zu Ausbauproben nach der Reaktion  $A_{\text{BET,Ausbau}}$ . Ebenfalls ist die IL-Schichtdicke nach Gleichung (5.7) aufgelistet.

Die SCILL-Katalysatoren wurden durch Sprühimprägnierung von [DMIM][MeHPO<sub>3</sub>] auf „Katalysator D“ erhalten, SCILL-OL-5 und SCILL-OL-13 auf Basis von „Katalysator C“.

Katalysator-Name	Porenfüllgrad $\alpha$	$A_{\text{BET,frisch}}$	$A_{\text{BET,Ausbau}}$	$s_{\text{IL}}$
	[%]	[m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	[m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	[nm]
„Katalysator D“ (Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0	11,20	10,21	-
„Katalysator C“ (Pd-Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0	11,82	11,44	
SCILL-1	0,9	10,98		0,4
SCILL-3	2,7	10,46		1,1
SCILL-5	5,2	9,53	9,13	2,1
SCILL-9	9,3	9,05		3,7
SCILL-10	10,5	8,02	7,80	4,2
SCILL-14	13,6	7,96		5,5
SCILL-18	17,6	7,28	6,77	7,1
SCILL-29	28,9	6,11	6,08	11,6
SCILL-45	44,6	4,25	3,50	17,9
SCILL-73	72,7	1,88		29,2
SCILL-9b	9,4		7,73	
SCILL-OL-5	4,7	10,39	10,20	
SCILL-OL-13	13,0	7,40	7,18	

### Schichtdicke

Nimmt man eine homogene Verteilung der IL und eine konstante Schichtdicke an, so kann diese nach (5.7) aus dem aufgetragenen IL-Volumen  $V_{\text{IL}}$  und der spezifischen Oberfläche des unbeschichteten Katalysators  $A_{\text{BET},0}$  abgeschätzt werden. Für Porenfüllgrade < 50 % ist dies eine durchaus gute Näherung, wie in der Literatur am Beispiel von [EMIM][NTf<sub>2</sub>] auf porösem Silica und [BMIM][O<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] auf einem Nickel-Katalysator gezeigt wurde.<sup>[221]</sup> Erst wenn Mikro- und Mesoporen nach und nach komplett durch die IL gefüllt und verblockt werden, weichen die Ergebnisse von dieser Annahme ab.

$$s_{\text{IL}} = \frac{V_{\text{IL}}}{A_{\text{BET},0}} \quad (5.7)$$

Für die in dieser Arbeit verwendeten SCILL-Katalysatoren wurden so die theoretischen IL-Filmdicken abgeschätzt. Die erhaltenen Werte liegen zwischen 0,4 nm und 29,2 nm in Abhängigkeit von der Menge an IL und sind der Übersicht in Tabelle 10 und Abbildung 51 zu entnehmen.

### Monolage – eine theoretische Betrachtung

Eine weitere interessante Größe ist die Menge an IL, die benötigt wird, um eine Monolage auf der gesamten Oberfläche des unbeladenen Katalysators auszubilden. Für [DMIM][MeHPO<sub>3</sub>] ( $M_{\text{IL}} = 192,16 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $\rho_{\text{IL}} = 1,18 \text{ g cm}^{-3}$ ) kann die Dicke einer Monolage  $s_{\text{IL,monolayer}}$  über die Dichte und die Annahme einer kubischen Geometrie der Ionenpaare nach Gleichung (5.8) abgeschätzt werden.

$$s_{\text{IL,monolayer}} = \sqrt[3]{\frac{M_{\text{IL}}}{\rho_{\text{IL}} N_{\text{A}}}} \quad (5.8)$$

Man erhält einen Wert  $s_{\text{IL,monolayer}} = 0,65 \text{ nm}$ . Dieser ist mit aus der Literatur bekannten Werten von [EMIM][NTf<sub>2</sub>] mit 0,6 nm,<sup>[221]</sup> [BMIM][OcSO<sub>4</sub>] mit 0,5 nm<sup>[221]</sup> oder für die homologe IL [DMIM][DMP] mit 0,67 nm<sup>[149]</sup> vergleichbar. Bei bekannter BET-Oberfläche des unbeschichteten Katalysators kann nun die benötigte Stoffmenge an IL  $n_{\text{IL,monolayer}}$  bzw. der Porenfüllgrad  $\alpha_{\text{monolayer}}$  für eine Monolage berechnet werden (Gleichung (5.9) und (5.10)).

$$n_{\text{IL,monolayer}} = \frac{A_{\text{BET},0}}{s_{\text{IL,monolayer}}^2 \cdot N_{\text{A}}} \quad (5.9)$$

$$\alpha_{\text{monolayer}} = n_{\text{IL,monolayer}} \frac{V_{\text{IL,m}}}{V_{\text{pore},0}} \quad (5.10)$$

Für eine Beschichtung von „Katalysator D“ ( $A_{\text{BET},0} = 11,2 \text{ m}^2 \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}$ ,  $V_{\text{pore},0} = 0,45 \text{ mL g}_{\text{Kat}}^{-1}$ ) mit [DMIM][MeHPO<sub>3</sub>] wird demnach bereits bei einem Porenfüllgrad von  $\alpha = 1,6 \%$  die Monolage an IL ausgebildet. Dieser Wert ist im Vergleich zu Werten anderer in der Literatur bekannter Systeme relativ klein. Das liegt daran, dass oftmals Katalysatoren mit deutlich größeren spezifischen Oberflächen (mehrere hundert Quadratmeter pro Gramm Katalysator) bei ähnlichem Porenvolumen zum Einsatz kommen. So wird beispielsweise für die bereits erwähnten Systeme [EMIM][NTf<sub>2</sub>] auf porösem Silica und [BMIM][OcSO<sub>4</sub>] auf einem Nickel-Katalysator die Monolage bei einem Porenfüllgrad von ca. 20 % bzw. 10 % erreicht.

Die für das hier vorliegende System aus [DMIM][MeHPO<sub>3</sub>] und „Katalysator D“ erhaltenen Erkenntnisse über den Porenfüllgrad einer Monolage lassen sich gut mit den Ergebnissen der katalytischen Untersuchungen in Einklang bringen und werden an entsprechender Stelle für die Diskussion der Ergebnisse verwendet (siehe Kapitel 5.3.2 und 5.4.1).

### 5.2.2. Elektronenmikroskopische Aufnahmen

Der Porenfüllgrad und die oben berechnete Schichtdicke sind gemittelte Strukturdaten des SCILL-Systems und geben somit keinen Einblick in die Verteilung der IL.

Daher sollte mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (REM) untersucht werden, wie die IL auf der Oberfläche des Katalysators verteilt ist. Besonderes Augenmerk lag darauf festzustellen ob Bereiche auf der Oberfläche des Katalysators existieren, die nicht mit IL bedeckt sind. Anhand der einfachen REM-Aufnahmen lässt sich dies allerdings nicht beurteilen (vgl. Abbildung 53 und Abbildung 54). Daher wurde das Rasterelektronenmikroskop mit Röntgenfluoreszenz gekoppelt (REM-XRF) und entlang des Radius über den Querschnitt eines Katalysatorformkörpers gemessen (vgl. Abbildung 52). Dabei wurde die Zusammensetzung hinsichtlich der Elemente Aluminium, stellvertretend für das Trägermaterial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Palladium sowie Phosphor, Stickstoff und Wasserstoff, stellvertretend für die IL, aufgezeichnet. Sauerstoff kommt zwar auch in der IL vor, die Signalgröße wird allerdings hauptsächlich durch den Träger bestimmt. Die so erhaltenen Profile geben Aufschluss über die Eindringtiefe der IL in den Katalysatorformkörper und sind in Abbildung 55 dargestellt. Darin ist zu erkennen, dass Palladium in einer Schale mit einer Dicke von ungefähr 200 µm konzentriert vorliegt. Die IL dringt dagegen bis in das Innere des Katalysatorformkörpers ein, wie an den Signalen für Phosphor, Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff zu erkennen ist. Allerdings lässt sich ein Konzentrationsgradient entlang des Radius beobachten. Mit zunehmendem Abstand von der Pelletoberfläche nimmt die Konzentration der detektierten IL-Atome ab.

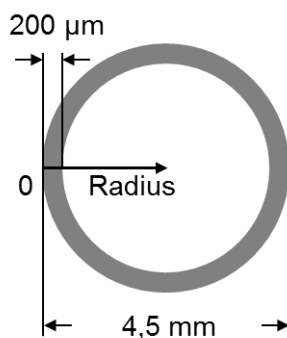


Abbildung 52: Schematischer Querschnitt eines Katalysatorformkörpers. Grau dargestellt ist die ca. 200 µm dicke Schale, in der das Palladium angereichert ist. Das weiße Innere besteht v.a. aus dem Trägermaterial Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



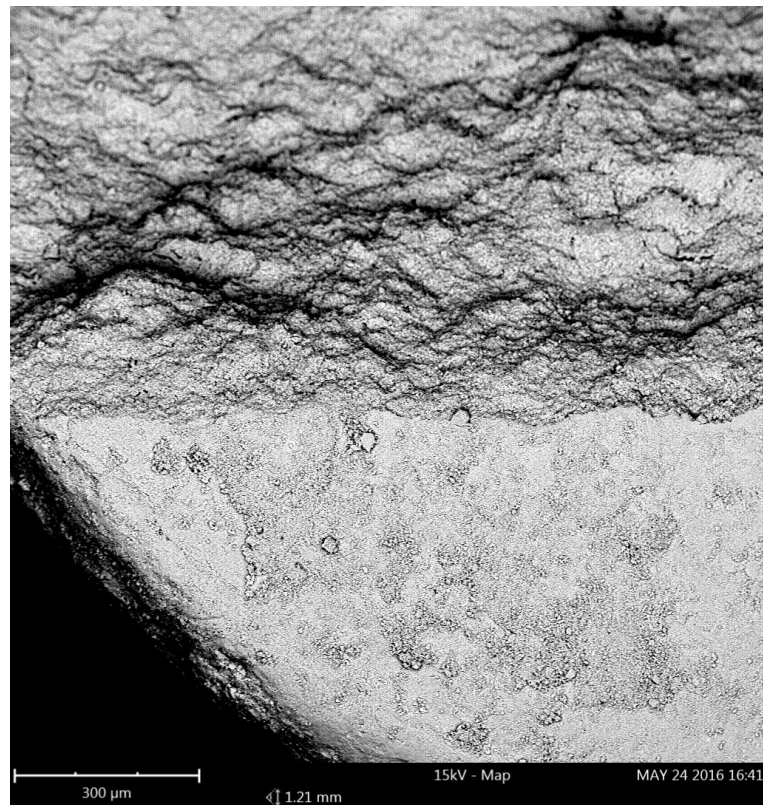


Abbildung 53: REM-Aufnahme des Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-„Katalysator D“.

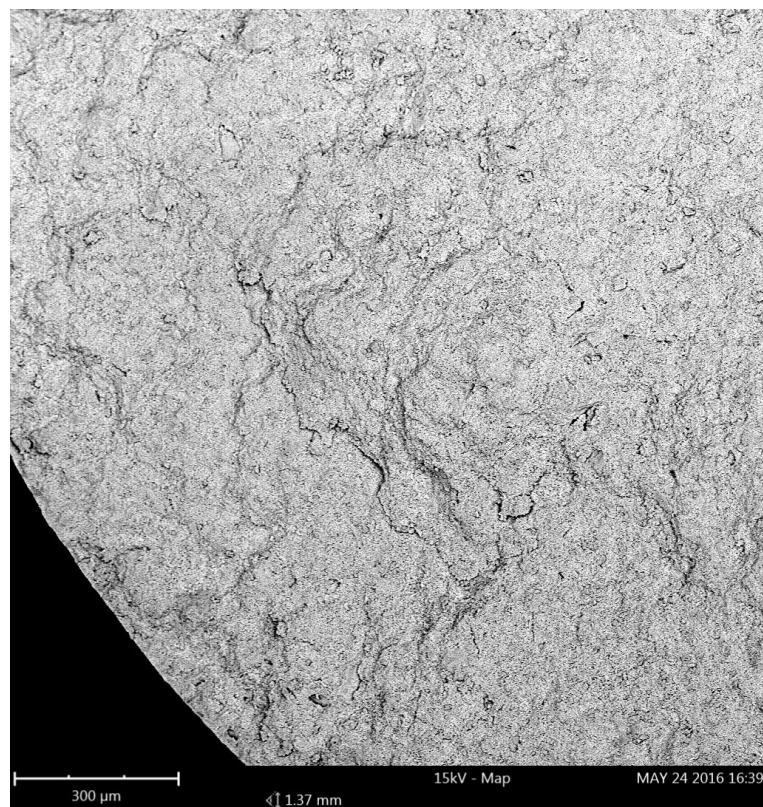


Abbildung 54: REM-Aufnahme des Katalysators SCILL-10 ( $\alpha = 10,5\%[\text{DMIM}][\text{MeHPO}_3]$ ) auf „Katalysator D“.



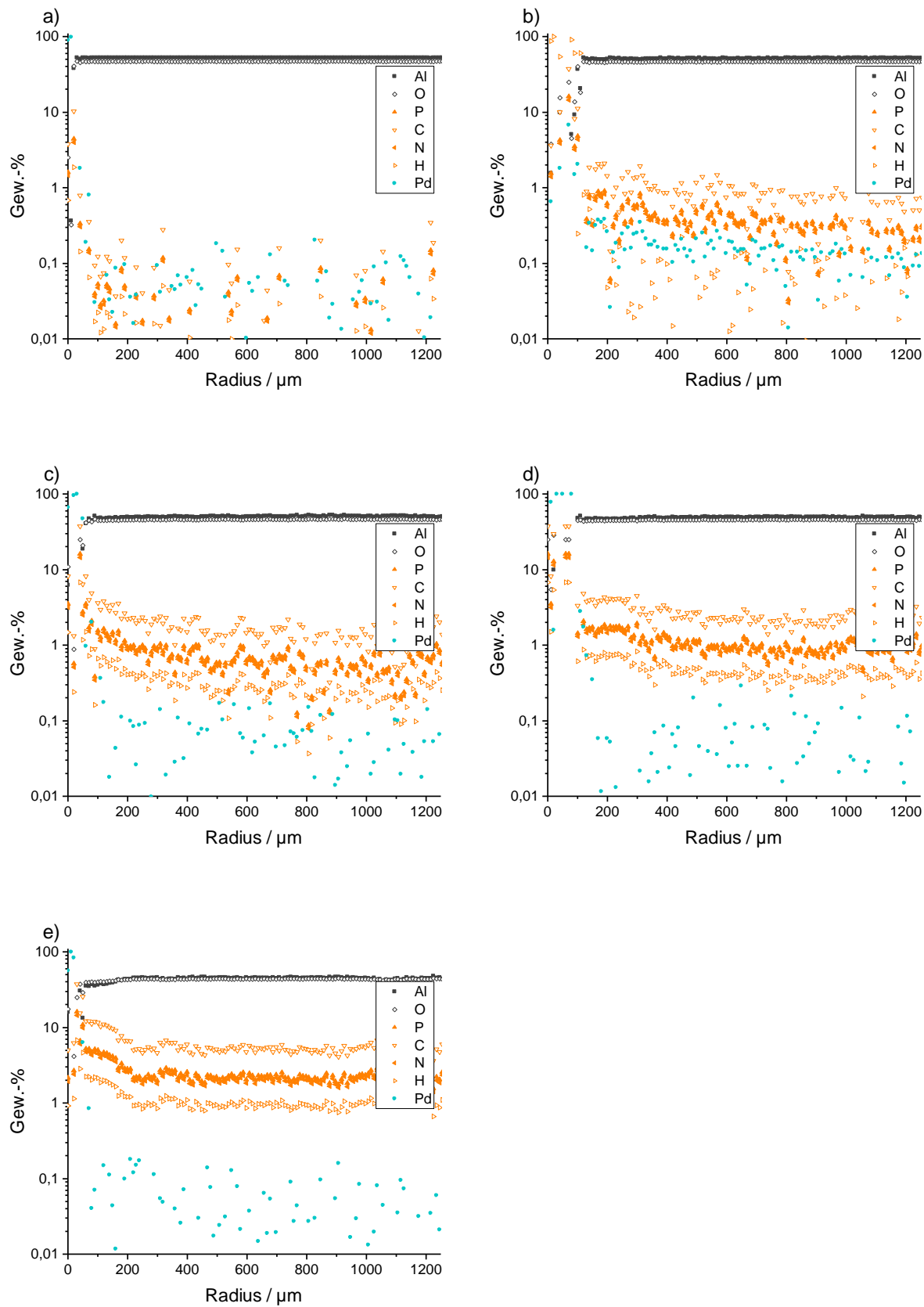


Abbildung 55: Elementverteilung mittels REM-XRF entlang des Radius eines Katalysatorpellets. a) „Katalysator D“, b) SCILL-5, c) SCILL-10, d) SCILL-29, e) SCILL-45.

Für einen übersichtlicheren Vergleich zwischen Katalysatoren mit verschiedenen großen Porenfüllgraden ist in Abbildung 56 nur der Verlauf der Phosphor-Signale dargestellt. Für den SCILL-Katalysator SCILL-45 mit dem größten Porenfüllgrad von 44,6 % ist der Gradient entlang des Radius sehr ausgeprägt zu erkennen. Ab etwa 400  $\mu\text{m}$  Eindringtiefe pendelt sich der Phosphorgehalt bei etwa 2,25 Gew.-% ein, gleichbedeutend einem Porenfüllgrad von etwa 30 %. Untersuchungen an niedriger beladenen SCILL-Katalysatoren zeigen ähnliche Verläufe, wobei der Gehalt an Phosphor entsprechend niedriger liegt.

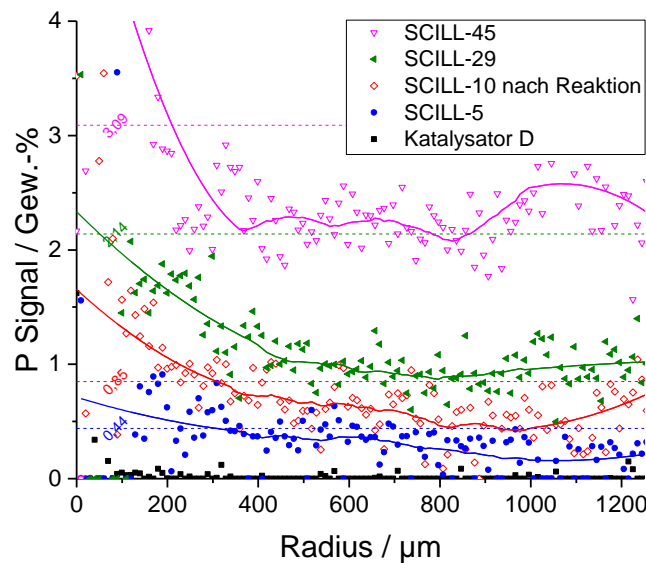


Abbildung 56: Konzentrationsverlauf für Phosphor über den Radius des Katalysatorformkörpers für verschiedene Porenfüllgrade. Durchgezogene Linien dienen der Orientierung. Gestrichelte Linien geben den theoretischen Phosphorgehalt bei gleichmäßiger Verteilung der IL wieder.

Für eine theoretische Monolage an IL kann, wie oben bereits gezeigt, ein Porenfüllgrad von 1,6 % abgeschätzt werden. Dies entspricht einem Phosphorgehalt von etwa 0,14 Gew.-%. Dieser Wert wird von keinem der hier untersuchten Katalysatoren bis zu einer Eindringtiefe von 200  $\mu\text{m}$  unterschritten. Es kann somit darauf geschlossen werden, dass die Schale, in der das katalytisch aktive Palladium konzentriert vorliegt, bei allen untersuchten SCILL-Katalysatoren mit IL benetzt ist und der SCILL-Effekt somit auch zum Tragen kommt.

Selbst für den SCILL-5-Katalysator, den am niedrigsten beladenen Katalysator dieser Messreihe mit einem Porenfüllgrad von 5,2 %, zeigt das Konzentrationsprofil für Phosphor ein Eindringen der IL über den gesamten Messbereich bis zu einem Radius von 1250  $\mu\text{m}$  an. Im Bereich der Pd-Schale (0 – 200  $\mu\text{m}$  Eindringtiefe) sinkt der Phosphorgehalt bei diesem Katalysator im Mittel nicht unter 0,44 Gew.-%, was einem „lokalen“, mittleren Porenfüllgrad

---

von etwa 5,3 % in dieser Schale entspricht und sich mit den Berechnungen aus der Präparation ungefähr deckt. Selbst am Ende des Messbereichs bei 1250  $\mu\text{m}$  Eindringtiefe liegt die Konzentration für Phosphor noch bei etwa 0,20 Gew.-% und damit oberhalb des Wertes von 0,14 Gew.-% der für die Monolage an IL abgeschätzt wurde. Ein aus dieser Phosphorkonzentration abgeleiteter, „lokaler“ Porenfüllgrad für das Innere des Katalysatorformkörpers beträgt noch 2,3 %.

Wegen fehlender *in-operando*-Methoden ist die Verteilung der IL während der Reaktion nicht bekannt. Es ist durchaus vorstellbar, dass sie unter Reaktionsbedingungen (höhere Temperatur) mobil wird und sich anders verteilt als hier angenommen. Durch Ablauf der Reaktion könnten sich außerdem höhersiedende Produkte bilden, die wegen ihres geringeren Dampfdrucks nicht wieder vollständig in die Gasphase entweichen und sich über die Zeit im Porensystem des Katalysators anreichern. Wie für SILP-Systeme (*Supported Ionic Liquid Phase*) in der Hydroformylierung von 1-Buten bereits gezeigt wurde, ist ein stetiges Einkondensieren von schwersiedenden Produkten über die Reaktionszeit hinweg möglich.<sup>[194, 222-223]</sup> So entsteht eine flüssige Mischung, bestehend aus IL und diesen Schwersiedern, welche die Aktivität und die Selektivität des Systems beeinflusst. Zunächst kann dies zu einer Steigerung der katalytischen Leistungsfähigkeit bis hin zu einem stabilen Betriebspunkt führen. Bei zu hoher Schwersiederbildung tritt allerdings der gegenteilige Effekt ein. Es kommt zur Flutung der Poren und damit verbunden zum Verlust an Aktivität. Auch ein Überlaufen der Poren und ein dadurch bedingtes Wegspülen der IL samt des darin gelösten SILP-Katalysators ist denkbar und würde zwangsläufig zum Verlust des katalytischen Systems führen. Für die Hydrierung von Propin ist die Bildung von C6-Oligomeren bekannt. Sie konnte in dieser Arbeit ebenfalls nachgewiesen werden. Eine Bildung der höheren Homologen C9, C12, C15, usw. ist denkbar, wurde hier allerdings nicht beobachtet. Auch wenn im SCILL-System der Austrag von Aktivmetall im Vergleich zum SILP-System eher unwahrscheinlich ist, sollte die Bildung von solchen Hochsiedern unbedingt vermieden werden, um eine negative Auswirkung auf die Standzeit des SCILL-Katalysators durch Wegspülen der ionischen Flüssigkeitsschicht durch diese Hochsieder zu verhindern.

### 5.2.3. Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Um den Einfluss der IL auf das Palladium zu untersuchen wurden XPS-Messungen durchgeführt. Das Vergleichsspektrum des reinen „Katalysators D“ ohne IL konnte gut mit metallischem Palladium (Pd 3d<sub>5/2</sub> bei 335,0 eV und Pd 3d<sub>3/2</sub> bei 340,3 eV) und Palladiumoxid-Spezies (PdO 3d<sub>5/2</sub> bei 336,7 eV und PdO 3d<sub>3/2</sub> 341,8 eV) beschrieben werden (Abbildung 57). Das Spektrum des SCILL-Katalysators deutet auf eine weitere partiell oxidierte Palladium-Spezies hin, hier mit Pd 3d<sub>5</sub> - (IL) und Pd 3d<sub>3</sub> - (IL) bezeichnet. Die

Bindungsenergien dieser Spezies sind sowohl gegenüber dem metallischen Palladium als auch gegenüber dem Palladiumoxid zu höheren Werten verschoben (337,9 eV bzw. 343,2 eV). Dieses Ergebnis deckt sich mit Erkenntnissen aus einer umfangreichen Untersuchung zum Einfluss von [BMIM][DCA] auf Pd/SiO<sub>2</sub> Katalysatoren. Über XPS-Messungen konnte dort ebenfalls eine partielle Oxidation des Palladiums unter dem Einfluss der IL nachgewiesen werden.<sup>[163]</sup> Auch hier wurden erhöhte Bindungsenergien im Bereich 336 bis 338 eV für Pd 3d<sub>5/2</sub>-(IL) gefunden und auf eine elektronische Beeinflussung des Metalls durch die IL, ähnlich dem Einfluss eines Zweitmetalls, geschlossen.

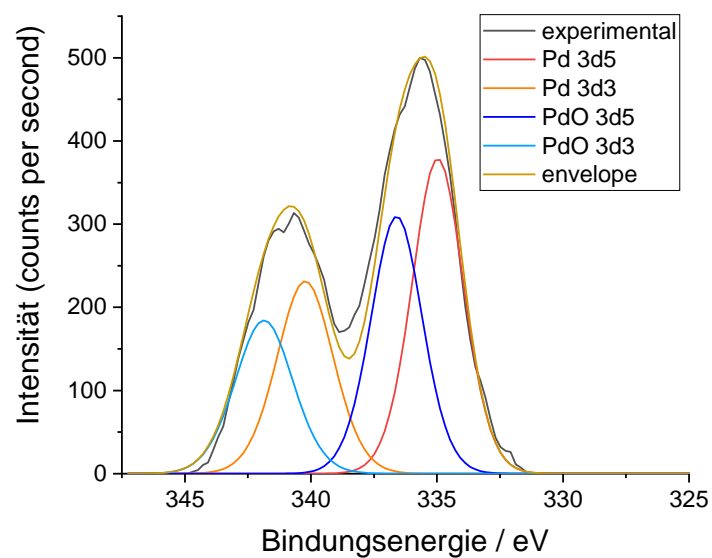


Abbildung 57: XPS-Spektrum von „Katalysator D“.

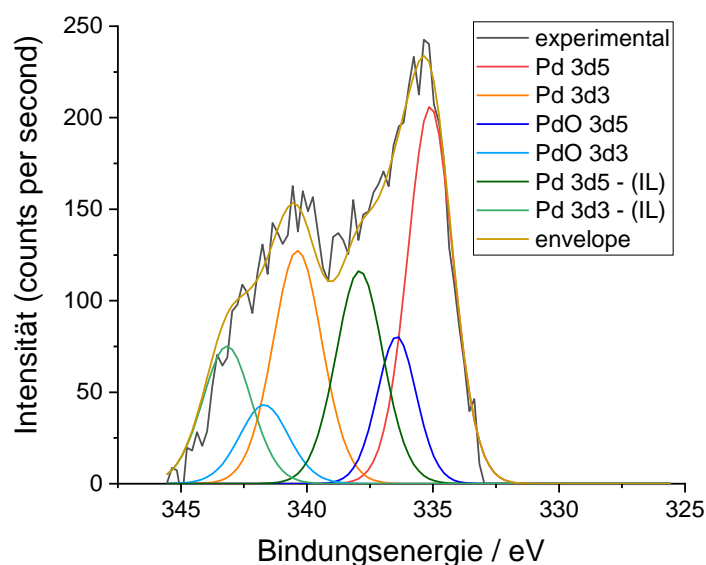


Abbildung 58: XPS-Spektrum von SCILL-1 mit Porenfüllgrad  $\alpha = 1\%$ .

#### 5.2.4. Festkörper-Kernspinresonanzspektroskopie (FK-NMR)

Die FK-NMR-Untersuchungen waren eigentlich vorgenommen worden, um etwas über die Bedeckung des festen Katalysators mit IL zu lernen. In früheren Veröffentlichungen war es gelungen die Filmbildung einer IL auf einem porösen Silicaträger zu studieren.<sup>[220]</sup> Da mit zunehmender Beladung an IL die Signalintensität der Silanolgruppen zurückgeht, kann so die Menge an IL ermittelt werden, die genügt, um einen kompletten Film auf der Oberfläche des Trägers auszubilden. Da bei den hier verwendeten Katalysatoren kein SiO<sub>2</sub> als Trägermaterial zum Einsatz kam, konnte dieses Vorgehen nicht direkt übertragen werden. Allerdings wurden Erkenntnisse über die Wechselwirkung zwischen IL und Pd erhalten.

Es wurde zunächst die reine IL [DMIM][MeHPO<sub>3</sub>] vermessen. Das erhaltene <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Spektrum ist in Abbildung 59 dargestellt. Es zeigt die Zuordnung zu den Protonen der IL. Auch beim SCILL-Katalysator können die entsprechenden Signale detektiert werden. Die IL liegt also auch im SCILL-Material in intakter Form vor. Allerdings wird eine Verschiebung der Protonensignale a und b des Imidazolium-Kations beobachtet. Diese Verschiebung um etwa 1 ppm bzw. 0,5 ppm lässt sich mit der Wechselwirkung des Kations mit dem Palladium des Schalenkatalysators erklären. Elektronendichte wird vom Pd durch das Imidazolium-Kation abgezogen. Die Kationen in Position a und b sind damit besser abgeschirmt, was wiederum zur Verschiebung im NMR-Spektrum führt. Diese These steht im Einklang mit den bereits dargestellten Ergebnissen der XPS-Messungen, in denen partiell oxidierte Pd-Spezies nachgewiesen werden konnten.

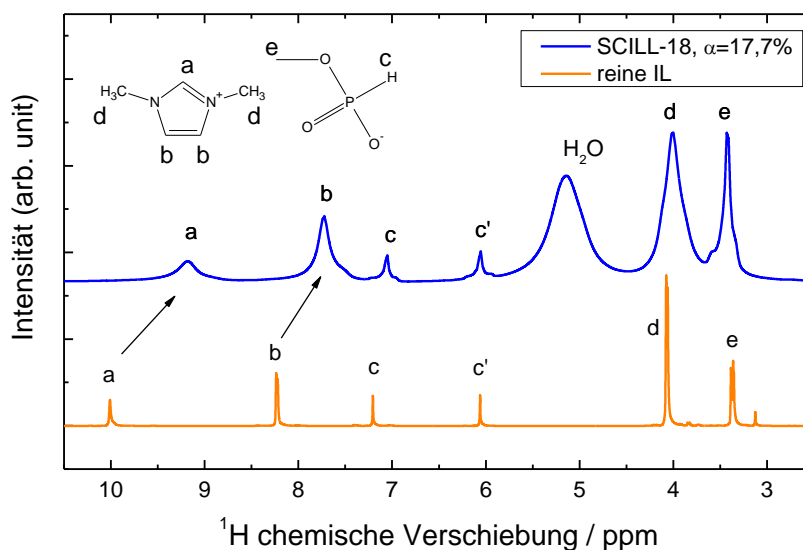


Abbildung 59: Zuordnung der Signale zu den Protonen von [DMIM][MeHPO<sub>3</sub>] (untere, orange Kurve) und Spektrum des SCILL-18 Katalysators mit 17,6 % Porenfüllgrad im <sup>1</sup>H-MAS-NMR-Spektrum.

### 5.3. Selektivhydrierung von Propin

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Hydrierung von Propin an SCILL-Katalysatoren dargestellt. Die zugrunde liegenden Versuche wurden in dem oben beschriebenen BERTY-Reaktor (vgl. Kapitel 4.4.1) durchgeführt, der mit Wasserstoff, einem C3-Testgas, bestehend aus Propin, Ethan (als interner GC-Standard) und Argon (vgl. Tabelle 11), sowie Argon als Bilanzgas gespeist wurde. Getestet wurden SCILL-Katalysatoren, die wie in Kapitel 4.2 beschrieben auf Pd-Basis durch Sprühimprägnierung von handelsüblichen Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schalenkatalysatoren hergestellt wurden.

Tabelle 11: Nominelle Zusammensetzung der Gasmischung für den Einsatz in der Selektivhydrierung von Propin.

Substanz	nomineller
	Volumenanteil
	[Vol.-%]
Propin, N25	5
Ethan, N25	1
Argon, N50	Rest

### 5.3.1. Auswahl der Katalysatorbasis

Zunächst wurden drei Katalysatoren mit verschiedenen hohen Pd-Beladungen hinsichtlich ihrer Eignung für die Selektivhydrierung von Propin untersucht:

- Ein geträgerter Pd-Katalysator „5Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“  
mit 4,89 Gew.-% Pd (3 mm zylindrische Pellets), von *Alfa Aesar*.
- Ein geträgerter Pd-Katalysator „0.3Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“  
mit 0,3 Gew.-% Pd (randangereichert), von *CRI Catalyst Leuna GmbH*.
- Ein Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schalenkatalysator „Katalysator D“  
mit 0,036 Gew.-% Pd, von *CRI Catalyst Leuna GmbH*.

Die Ergebnisse der Propinhydrierung mit diesen Katalysatoren sind in Abbildung 60 und Abbildung 61 dargestellt. Der Schalenkatalysator „Katalysator D“ zeigt bei Variation der modifizierten Verweilzeit zwischen 121 g h mol<sup>-1</sup> und 788 g h mol<sup>-1</sup> einen Anstieg im Umsatz von ca. 71 % auf knapp 92 %. Die Selektivität zu Propen liegt bei ungefähr 90 % und fällt erst bei 788 g h mol<sup>-1</sup> auf 72 % ab (Abbildung 60, linke Seite). Die ungefähr zehnmal höhere Pd-Beladung des geträgerten Katalysators „0.3Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ führt im Vergleich zu „Katalysator D“ bei 45 °C und gleicher Katalysatorbelastung (modifizierter Verweilzeit) zwar zu höheren Umsätzen (>90 %), allerdings auch zu einer vermehrten Bildung von Propan zwischen 3 % und 24 % (Abbildung 60, Mitte). Katalysator „0.3Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ ist somit aktiver, aber auch weniger selektiv als „Katalysator D“. Ein Überschuss an Wasserstoff führt bei beiden Katalysatoren zur vermehrten Propan-Bildung (Abbildung 61). Beide Katalysatoren sind hier nicht in der Lage hohe Propen-Selektivitäten aufrechtzuerhalten. Der Anteil an C<sub>6</sub>-Komponenten bleibt beim „0.3Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ ungefähr konstant bei 7 % bis 9 %, bei „Katalysator D“ hingegen nimmt der C<sub>6</sub>-Anteil mit erhöhtem Wasserstoffgehalt auf 3 % ab.

Vom Katalysator „5Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>“ wurde nur eine geringe Masse (ein Pellet) in den Reaktor gegeben, da aufgrund der hohen Beladung ansonsten Vollumsatz bei allen Versuchsvariationen erwartet worden war. Die Eduktströme wurden ungefähr analog den jeweiligen Strömen bei „Katalysator D“ eingestellt. Die Ergebnisse zeigen jedoch, dass trotz der höheren Beladung an Pd die Umsätze gerade einmal zwischen 36 % bis 44 % liegen. Dies könnte zum einen auf eine geringere Dispersität des Pd in diesem Katalysator hinweisen. Zum anderen entsteht als Hauptprodukt Propan, dessen Bildung zusätzlich Wasserstoff verbraucht. Aufgrund der großen Menge an gebildetem Propan und damit verbrauchtem Wasserstoff dürfte der limitierende Faktor für den Propin-Umsatz der fehlende Wasserstoff sein.

Allerdings lässt sich der Umsatz mit einem Überschuss an Wasserstoff ( $H_2/Propin = 2$ ) bei gegebener modifizierter Verweilzeit im untersuchten Bereich auch nur von 36 % beim äquimolaren Verhältnis auf 47 % steigern. Die Selektivität zu C6-Komponenten liegt auf dem Niveau der anderen Katalysatoren zwischen 7 % und 10 %.

Da für die Hydrierung von Alkinen in der Industrie üblicherweise niedrig beladene Katalysatoren genutzt werden und „Katalysator D“ sowohl in der hier untersuchten Propinhydrierung als auch bereits in früheren Arbeiten zur Acetylenhydrierung<sup>[105, 195]</sup> unter Laborbedingungen gute Ergebnisse gezeigt hat, wurde dieser als Basis für die SCILL-Katalysatoren sowie als Vergleichskatalysator für die Verwendung in den weiteren Versuchen ausgewählt. Mit der SCILL-Modifikation soll im Folgenden nun untersucht werden, ob sich durch die Beschichtung mit IL eine weitere Verbesserung der katalytischen Performance, v.a. hinsichtlich der Unterdrückung der Folgereaktion sowie der Oligomerbildung, erzielen lässt.

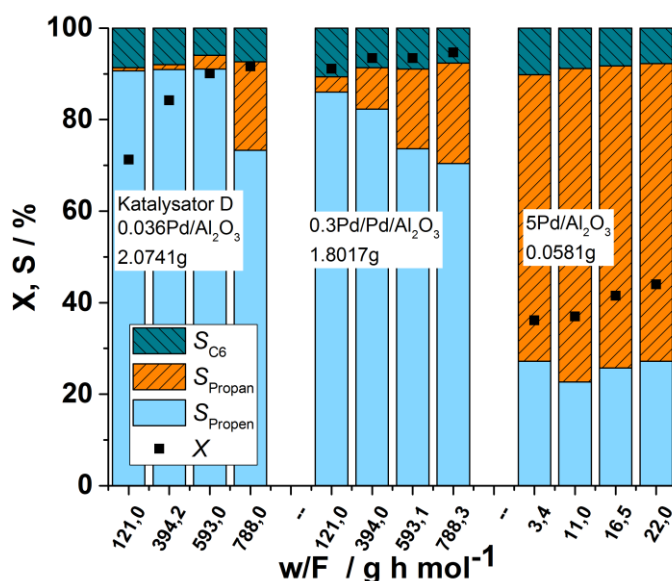


Abbildung 60: Einfluss der modifizierten Verweilzeit auf Umsatz und Selektivitäten in der Propinhydrierung mittels verschiedener IL-freier Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren. Exp. Bedingungen:  $T = 45\text{ °C}$ ,  $p = 10\text{ bar(g)}$  und  $H_2/Propin = 1$ .



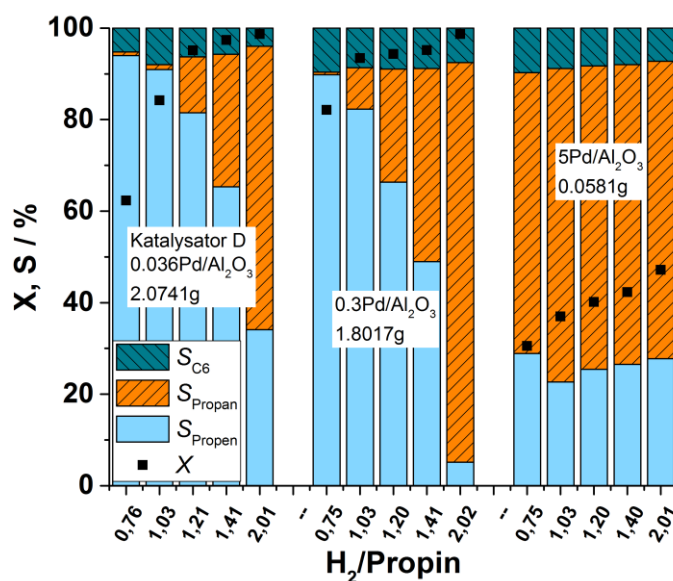


Abbildung 61: Einfluss des  $H_2/Propin$ -Verhältnisses auf Umsatz und Selektivitäten in der Propinhydrierung mittels verschiedener IL-freier Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren. Exp. Bedingungen:  $T = 45\text{ °C}$ ,  $p = 10\text{ bar(g)}$  und  $w/F = 394\text{ g h mol}^{-1}$  bzw.  $11\text{ g h mol}^{-1}$  (für 5Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

### 5.3.2. Einfluss der Prozessparameter

#### Einfluss des Porenfüllgrads

In einem ersten Ansatz wurde ein SCILL-Katalysator mit einem Porenfüllgrad  $\alpha = 10,5\%$  (SCILL-10) getestet und die Ergebnisse mit dem IL-freien, industriellen Schalenkatalysator „Katalysator D“ verglichen. Aus Abbildung 62 ist ersichtlich, dass der Umsatz von 92 % beim IL-freien Katalysator auf 83 % beim SCILL-10-Katalysator absinkt, aber eine höhere Propen-Selektivität unter Einsatz des SCILL-Katalysators von 92 % gegenüber 72 % im IL-freien System beobachtet werden kann. Dieser Anstieg der Propen-Selektivität geht mit einem starken Rückgang der Folgehydrierung einher. Die Propan-Selektivität sinkt von 19 % auf etwa 1 % und auch die Bildung von C6-Oligomeren kann um die Hälfte von 7 % auf 3 % reduziert werden.

Um den Einfluss des Porenfüllgrads auf die Leistung der SCILL-Katalysatoren in der Propinhydrierung eingehender zu studieren, wurden weitere Experimente mit höheren IL-Beladungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Abbildung 62 dargestellt. Es zeigt sich, dass der Propin-Umsatz mit zunehmender IL-Beladung stetig abnimmt. Mit dem am höchsten beladenen SCILL-45-Katalysator, mit einem Porenfüllgrad von 44,6 %, kann nur noch ein Umsatz von 30 % erreicht werden. Dieses Verhalten kann auf eine vergrößerte Stoffaustauschbarriere zurückgeführt werden, da die durchschnittliche Dicke der IL-Schicht  $s_{IL}$  mit größerem Porenfüllgrad zunimmt (Tabelle 12).

---

Die Schichtdicke  $s_{IL}$  wurde aus dem Verhältnis des für die Beschichtung verwendeten IL-Volumens und der anfänglich unbeschichteten Oberfläche des Katalysators unter der Annahme einer gleichmäßigen Verteilung der IL auf der Oberfläche berechnet.<sup>[221]</sup> Darüber hinaus zeigen die Stickstoff-Physisorptionsmessungen eine verkleinerte BET-Oberfläche nach der Beschichtung von Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit IL (Tabelle 12). Für den IL-freien Katalysator wurde die BET-Oberfläche auf 11,2 m<sup>2</sup>/g bestimmt. Diese fällt mit steigender Beladung stetig auf 4,3 m<sup>2</sup>/g für den SCILL-45-Katalysator ab. Die Analyse von den in der Reaktion eingesetzten Katalysatoren zeigt, dass die BET-Oberfläche sich weiter verkleinert, was auf die Bildung und Abscheidung von Oligomeren (Grünöle, höhere Homologe von C3) auf der Katalysatoroberfläche hinweist. Dieser Befund konnte besonders ausgeprägt für den IL-freien Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator festgestellt werden. Die IL-beschichteten Katalysatoren zeigten nach der Reaktion nur eine geringe Oberflächenreduktion.

Alle SCILL-Katalysatoren übertreffen im Übrigen den industriellen Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schalenkatalysator in Bezug auf die Propen-Selektivität, die nahezu unbeeinflusst  $\geq 95\%$  blieb. Außerdem wird fast kein Propan gebildet ( $S_{\text{propan}} \sim 1\%$ ), was durch den physikalischen Lösungsmittelleffekt erklärt werden kann. Da Propen in [DMIM][MeHPO<sub>3</sub>] 20-mal weniger löslich ist als Propin, ist die treibende Kraft, es aus der flüssigen IL in die Gasphase zu entfernen höher. Dies führt zu einer verminderten effektiven Propen-Konzentration an der festen katalytischen Oberfläche im Vergleich zum IL-freien Katalysator, bei dem diese Triebkraft nicht vorhanden ist. Wenn weniger Propen an der katalytischen Oberfläche vorhanden ist, kann daher nur wenig Propen daran adsorbieren und weiterreagieren. Somit kann die Propanbildung nahezu verhindert werden. Erwähnenswert ist auch, dass die Menge der Oligomere im Vergleich zum IL-freien Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> absinkt.

Um die Stofftransferbarriere zu reduzieren und damit einen höheren Umsatz zu erreichen, wurde ein SCILL-Katalysator mit nur 5,2 % Porenfüllgrad (SCILL-5) präpariert und im selektiven Hydrierprozess getestet. Wie in Kapitel 5.2.1 theoretisch abgeschätzt, ist eine Monolage an IL auf dem Katalysatorsystem aus „Katalysator D“ und [DMIM][MeHPO<sub>3</sub>] bereits ab einem Porenfüllgrad von 1,6 % vollständig ausgebildet. Daher kann davon ausgegangen werden, dass der Katalysator SCILL-5 vollständig mit IL bedeckt ist. Die REM-XRF Messungen an SCILL-5 (siehe Kapitel 5.2.2) stützen diese Annahme durch experimentelle Daten. Dass der SCILL-Effekt des SCILL-5 vollumfänglich wirkt, belegen auch die katalytischen Ergebnisse. Wie durch die Beschichtung beabsichtigt, steigt der Umsatz auf 91 % und erreicht damit sogar das Umsatzniveau des IL-freien Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schalenkatalysators (Abbildung 62). Die Propen-Selektivität bleibt dabei hoch (95 %), während Propan und C6-Oligomere nur mit geringen Gehalten von 1 % bzw. 4 % gebildet werden.

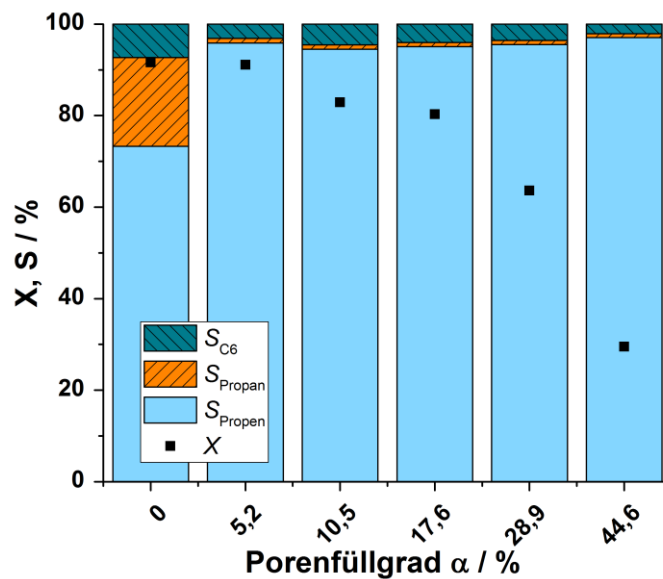


Abbildung 62: Einfluss des Porenfüllgrads auf Umsatz und Selektivität der Propinhydrierung. Exp. Bedingungen:  $w_{cat}/F_{Propin}$  von 789  $g_{cat} \cdot h \cdot mol^{-1}$ ,  $H_2/Propin = 1$  (mol/mol),  $T = 45^\circ C$ ,  $p = 10$  bar(g).

Tabelle 12: BET-Oberflächen\* und IL-Schichtdicken  $s_{IL}$  für verschieden hoch beladene SCILL-Katalysatoren sowie den Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

	Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SCILL-5	SCILL-10	SCILL-18	SCILL-29	SCILL-45
$\alpha$ [%]	0	5,2	10,5	17,6	28,9	44,6
$S_{BET} / (m^2/g)$ <sup>a)</sup>	11,20	9,53	8,02	7,28	6,11	4,25
$S_{BET} / (m^2/g)$ <sup>b)</sup>	10,21	9,13	7,80	6,77	6,08	3,50
$s_{IL} / nm$	-	2,1	4,2	7,1	11,6	17,9

\*) Relative kombinierte Standardunsicherheit  $u_{c,r}(S_{BET}) = 0.01$  a) frisch präpariert, b) nach Reaktion

### Einfluss der modifizierten Verweilzeit

Der SCILL-5-Katalysator wurde für weitere Experimente ausgewählt, um den Einfluss der Zulaufzusammensetzung auf die katalytische Leistung zu untersuchen. Die Konzentration von Propin und Wasserstoff im Zulauf wurde verändert, während das stöchiometrische Verhältnis (1:1) und der Gesamtvolumenstrom sowie die eingesetzte Katalysatormasse konstant gehalten wurden, gleichbedeutend einer Erhöhung bzw. Erniedrigung der modifizierten Verweilzeit  $w_{cat}/F_{Propin}$ . Es wurde festgestellt, dass die Erhöhung der modifizierten Verweilzeit  $w_{cat}/F_{Propin}$  von 120  $g_{cat} \cdot h \cdot mol^{-1}$  auf 1562  $g_{cat} \cdot h \cdot mol^{-1}$  zu einer Erhöhung des Umsatzes von 59 % auf 95 % führt, wobei der Zugewinn des Umsatzes hauptsächlich bis zur modifizierten Verweilzeit von 789  $g_{cat} \cdot h \cdot mol^{-1}$  ansteigt (Abbildung 63). Die Selektivität gegenüber Propen ist über den

gesamten Bereich hoch und die Folgehydrierung wird effizient unterdrückt ( $S_{\text{propan}} < 1\%$ ). Die Bildung von C6-Oligomeren sinkt um die Hälfte von 6 % auf 3 %.

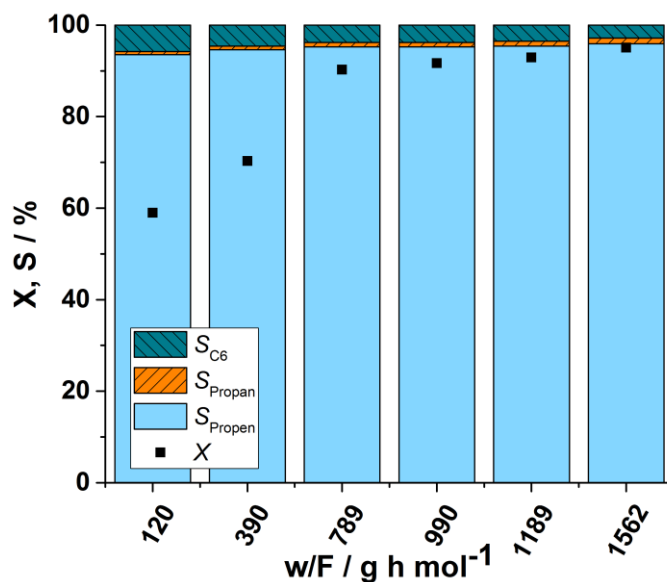


Abbildung 63: Einfluss der modifizierten Verweilzeit  $w_{\text{cat}}/F_{\text{propin}}$  auf Umsatz und Selektivität der Propinhydrierung. Exp. Bedingungen:  $\alpha = 5,2\%$ ,  $\text{H}_2/\text{Propin} = 1$  (mol/mol),  $T = 45\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $p = 10\text{ bar(g)}$ .

### Einfluss des Wasserstoffgehalts

Die Variation des Molverhältnisses von  $\text{H}_2/\text{Propin}$  zwischen 0,5 und 5 bei konstanter Zulaufkonzentration von Propin hatte keinen wesentlichen Einfluss auf die Selektivität des SCILL-5-Katalysators zu Propen (Abbildung 64, linke Seite). Diese bleibt durchweg auf einem hohen Niveau von ca. 95 %. Bei einer Absenkung der Wasserstoffzufuhr auf unterstöchiometrische Mengen sinkt der Umsatz allerdings entsprechend ab, bei einem  $\text{H}_2/\text{Propin}$ -Verhältnis von 0,5 auf 50 %. Die Selektivität zu Propan geht dabei auf  $S_{\text{Propan}} < 1\%$  zurück, wobei die C6-Selektivität leicht ansteigt. Die Erhöhung des  $\text{H}_2/\text{Propin}$ -Verhältnisses auf Werte  $>1$  führt, selbst bei einem 5-fachen Überschuss an Wasserstoff, nur zu einer leicht erhöhten Propan-Selektivität von 3 % bei nahezu quantitativer Umwandlung ( $X = 97\%$ ).

Zum Vergleich ist der Einfluss des  $\text{H}_2/\text{Propin}$ -Verhältnisses auf die Leistung des IL-freien „Katalysators D“ auf der rechten Seite von Abbildung 64 dargestellt. Im Gegensatz zum SCILL-5-Katalysator wird eine drastische Verringerung der Propen-Selektivität bei steigendem Wasserstoffanteil beobachtet. Selbst bei einem moderaten Überschuss ( $\text{H}_2/\text{Propin} = 1,5$ ) fällt die Selektivität zu Propen bereits auf 58 % ab.

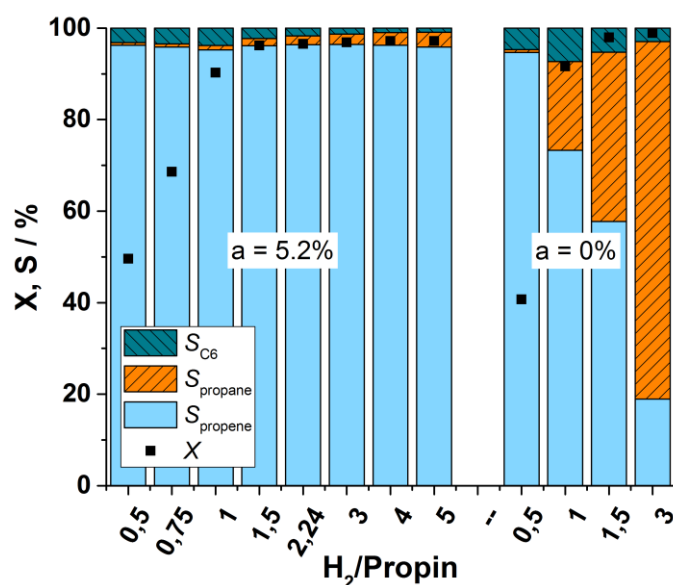


Abbildung 64: Umsatz- und Selektivitätsmuster in Abhängigkeit des H<sub>2</sub>/Propin-Verhältnisses bei einem SCILL-5-Katalysator(links) und dem IL-freien Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rechts). Exp. Bedingungen:  $w_{\text{cat}}/F_{\text{propin}} = 789 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $T = 45 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 10 \text{ bar(g)}$ .

## Temperatur

Ob sich die Umsätze der SCILL-Katalysatoren unter Erhalt der hohen Propen-Selektivitäten steigern lassen, sollte durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur untersucht werden. Dazu wurde die Temperatur schrittweise von 45 °C auf bis zu 100 °C erhöht. Die Ergebnisse für den SCILL-5-Katalysator sind beispielhaft in Abbildung 65 dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Aktivität, bei den gegebenen Bedingungen, durch die Erhöhung der Temperatur um 8 Prozentpunkte von 88 % auf 96 %, gesteigert werden kann. Überraschenderweise erhöht sich auch die Selektivität zu Propen leicht von 94 % auf 98 % und geht mit einer verringerten Oligomerbildung (< 1 %) einher. Ein Maximum in der Aktivität, wie bei *Barth* für SCILL-Katalysatoren in der Butadienhydrierung berichtet,<sup>[161]</sup> konnte nicht gefunden werden. Dort wurde im Temperaturbereich zwischen 25 °C und 70 °C ein Maximum bei 50 °C gefunden und mit der Überlagerung der temperaturabhängigen Löslichkeiten der Edukte, wobei die Löslichkeit von Wasserstoff mit der Temperatur steigt und die Löslichkeit der C4-Kohlenwasserstoffe mit steigender Temperatur sinkt, ein Erklärungsversuch gegeben. Aber auch die temperaturabhängige Adsorption der IL bzw. der Reaktionsgase auf der aktiven Komponente werden als ein möglicher Grund angeführt.

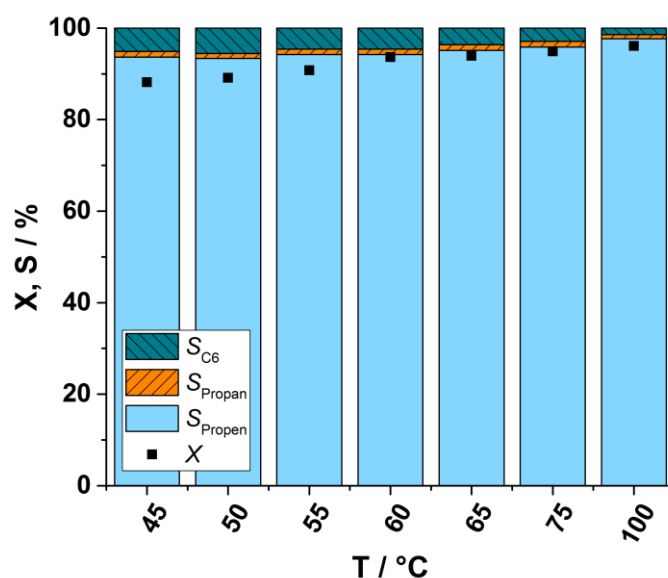


Abbildung 65: Einfluss der Reaktionstemperatur auf Umsatz und Selektivität der Propinhydrierung. Exp.  
Bedingungen:  $\alpha = 5,2 \%$ ,  $w_{\text{cat}}/F_{\text{Propin}} = 789 \text{ g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{Propin} = 1 \text{ (mol/mol)}$ ,  $p = 10 \text{ bar(g)}$ .

### 5.3.3. Untersuchung auf Desaktivierung im TEMKIN-Reaktor

Der modulare Aufbau des verwendeten Advanced TEMKIN-Reaktors ermöglicht eine genauere Analyse der Desaktivierung der hier verwendeten Katalysatoren. Diese wurde unter anderem auch in der Bachelor-Thesis von *Leubner* untersucht.

Wie oben beschrieben, kann Desaktivierungsverhalten in der Hydrierung von Alkinen mit der Bildung und Abscheidung von Grünölen sowie Verkokungen auf den Katalysatorformkörpern korreliert werden. Sollte es zu Ablagerungen kommen, sollten diese quantitativ durch Wiegen der Katalysatorformkörper vor und nach der Reaktion erfasst werden können. Um ein mögliches Desaktivierungsverhalten zu untersuchen, werden in dieser Arbeit die vergleichbaren Versuche VTOL003 mit IL-freiem Katalysator, VTOL005 mit einem SCILL-OL-5 ( $\alpha = 4,66$ ) und VTOL006 ( $\alpha = 13,00$ ) herangezogen, da sie jeweils mit den gleichen Parametervariationen und *time on stream* durchgeführt wurden.

In der nachfolgenden Tabelle 13 ist der Umsatz der Katalysatoren nach Modul 1 des Advanced TEMKIN-Reaktors zu Beginn der Versuchslaufzeit dem entsprechenden Umsatz kurz vor Ende der Versuchslaufzeit gegenübergestellt. Zu beiden Zeitpunkten waren die gleichen Reaktionsparameter eingestellt. Daraus wird ersichtlich, dass die Aktivitäten aller drei Katalysatoren über den betrachteten Zeitraum ansteigen. Eine Desaktivierung und damit ein Umsatzrückgang sind nicht zu beobachten. Für den industriellen „Katalysator C“ ist die Steigerung mit knapp 2 % am wenigsten stark ausgeprägt. Für den SCILL-Katalysator SCILL-OL-5, mit einem Porenfüllgrad von 4,66 %, kann die größte Zunahme um 16,2 Prozentpunkte

verzeichnet werden. Der höher beladene Katalysator SCILL-OL-13 weist eine Steigerung des Umsatzes um 8,8 Prozentpunkte auf. Beide SCILL-Katalysatoren bleiben hinsichtlich Umsatz mit 27,3 % und 15,9 % aber weit hinter dem industriellen „Katalysator C“ zurück.

Tabelle 13: Umsatzübersicht der Standardeinstellungen nach Modul 1 zu Beginn und am Ende der Versuche.

Versuchsbezeichnung	Katalysatorbezeichnung	Umsatz nach Modul 1 [%]	
		Zu Beginn	Am Ende
VTOL003	„Katalysator C“	72,2	74,0
VTOL005	SCILL-OL-5	11,1	27,3
VTOL006	SCILL-OL-13	7,1	15,9

Für „Katalysator C“ ist in Modul 1 die größte Massenzunahme zwischen frisch eingebautem Katalysator und dem Ausbaukatalysator nach der Reaktion feststellbar (Tabelle 14). Die restlichen Module zeigen ebenfalls eine geringe Massenzunahme. Die Bestimmung der BET-Oberfläche dieser Katalysatorformkörper zeigt eine geringe Abnahme der Oberfläche des aus Modul 1 ausgebauten Katalysators im Vergleich zum frischen Katalysator. Da Modul 1 am meisten Umsatz generiert und die größte Massenzunahme zeigt sowie eine kleinere BET-Oberfläche aufweist, stützt dies die These der Bildung von Ablagerungen. Diese führen allerdings nicht wie erwartet zu einer Desaktivierung, sondern, wie hier beobachtet, zu einer Aktivitätssteigerung. Die SCILL-Katalysatoren nehmen hingegen nicht so deutlich an Masse zu. Während SCILL-OL-5 eine Massenzunahme in Modul 1 eine Massenzunahme zeigt, welche mit den Modulen 2, 3 und 4 des „Katalysators C“ vergleichbar hoch ist, ist für den SCILL-OL-13 kein klarer Trend erkennbar. Festzuhalten bleibt, dass bei Verwendung der SCILL-Katalysatoren der Umsatz über die Reaktionsdauer ansteigt, während die Massenzunahme nur leicht ausgeprägt ist oder gar nicht vorhanden ist.

Tabelle 14: Massenänderung der Pellets im jeweiligen Modul, die Masse eines Moduls  $\approx$  1 g.

Katalysatorbezeichnung	Massenänderung [%]			
	Modul 1	Modul 2	Modul 3	Modul 4
Katalysator C	+1,9	+0,8	+0,6	+0,4
SCILL-OL-5	+0,5	+0,1	+0,1	$\pm$ 0,0
SCILL-OL-13	+0,1	-0,1	$\pm$ 0,0	-0,2

---

Die Katalysatorformkörper aus Modul 1 nehmen in allen Fällen am stärksten an Masse zu. Die höhere Belastung dieser Pellets, durch die höheren Partialdrücke an Propin in diesem Modul, verbunden mit dem darin stattfindenden Hauptumsatz dürfte ursächlich für eine stärkere Bildung von Ablagerung sein. Umso höher der Umsatz ist, umso stärker ist auch diese Ablagerung ausgeprägt. Ein Desaktivierungsverhalten konnte bei den untersuchten Systemen über die Versuchslaufzeit nicht festgestellt werden. Um dieses Verhalten ggfs. aufzuklären, hätten Versuche mit einer deutlich längeren Laufzeit, vermutlich im Bereich von >100 Stunden durchgeführt werden müssen. Versuche dieser Art bei *Pachulski* zeigten eine hohe Stabilität des „Katalysator C“ in der Acetylenhydrierung.<sup>[105]</sup> Selbst nach fast 500 Stunden Laufzeit konnte der Umsatzrückgang durch leichte Erhöhung der Temperatur um wenige Grad ausgeglichen werden. Die Selektivität fiel dabei nur leicht von 80 % auf etwa 70 % ab. Als Erklärung wird der gute Verdünnungseffekt des Pd mit Ag bei diesem Katalysator angeführt. *Pachulski* argumentiert, dass die auf der Kristallitoberfläche befindlichen Pd-Atome teilweise durch Ag ersetzt sind, wodurch sich die Anzahl an benachbarten Pd-Atomen verringert. Es wird weiterhin ausgeführt, dass somit weniger Acetylenmoleküle dissoziativ adsorbieren können und damit weniger Nebenprodukte (Ethan und Oligomere) gebildet werden. Dies wiederum bewirkt, dass Koksablagerungen nur langsam anwachsen. Eine Desaktivierung durch Überdecken der Pd-Zentren mit der Ablagerung wird somit verzögert und die Hydrieraktivität des „Katalysator C“ bleibt lange erhalten. In analoger Weise dürften die von *Pachulski* beschriebenen Vorgänge auf die Propinhydrierung übertragbar sein.

#### 5.3.4. Fazit zur Selektivhydrierung von Propin

Dass es hinsichtlich der Aktivität von Vorteil ist, möglichst geringe Mengen IL einzusetzen, wurde in dieser Arbeit mit den Studien zum Einfluss des Porenfüllgrads in der Propinhydrierung gezeigt. Die Aktivität der SCILL-Katalysatoren liegt bei gleichen Prozessbedingungen ( $p$ ,  $T$ ,  $w_{\text{cat}}/F_{\text{Propin}}$ ,  $\text{H}_2/\text{Propin}$ ) je nach Porenfüllgrad recht deutlich unter der des unbeschichteten „Katalysator D“. Die Ursache dafür stellt die IL-Schicht selbst dar. Über eine Erhöhung der Reaktionstemperatur sowie der modifizierten Verweilzeit kann der Aktivitätsverlust ohne Probleme ausgeglichen werden. Die hohen Propen-Selektivitäten der SCILL-Katalysatoren bleiben dabei erhalten.

Für die Acetylenhydrierung mittels SCILL-Katalyse unter Verwendung von [BMIM][DCA] sowie [DMIM][MeHPO<sub>3</sub>] berichtet *Herrmann* ähnliche Beobachtungen.<sup>[224]</sup> Sowohl was den Aktivitätsverlust in SCILL-Systemen angeht, als auch die Möglichkeit diesen über eine Temperaturerhöhung auszugleichen, wie es für eine Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten nach *Arrhenius* erwartet wird, ergeben sich Parallelen zu Propinhydrierung. Einen Ansatz den Umsatzrückgang der SCILL-Katalysatoren zu erklären,



---

wird durch die unterschiedlichen Löslichkeiten von Wasserstoff und der Kohlenwasserstoffe in den IL-Filmen gegeben. Dass die Wasserstoffaufnahme durch eine IL deutlich reduziert wird und mit steigendem IL-Gehalt noch ausgeprägter auftritt, wurde bereits von *Wörz et al.* durch H<sub>2</sub>-Chemisorptionsmessungen festgestellt.<sup>[158]</sup> Die geringere Konzentration an Wasserstoff im Falle des SCILL-Katalysators kann daher als ein möglicher Grund für die geringere Hydrieraktivität im Vergleich zum IL-freien Katalysator angesehen werden.

*Barth* stellte jedoch fest, dass die Wasserstoffaufnahme nicht als einziger Grund für die verringerte Hydrieraktivität von SCILL-Katalysatoren angesehen werden kann.<sup>[161]</sup> Für einen mit [C<sub>6</sub>MIM][DMP] beschichteten SCILL-Katalysator wurde trotz geringerer Aktivität in der 1,3-Butadienhydrierung eine ähnlich hohe H<sub>2</sub>-Adsorption wie für den unbeschichteten Referenzkatalysator festgestellt. Durch weitere Messungen zur Adsorption von 1,3-Butadien und 1-Buten auf dem SCILL-Katalysator kommt *Barth* zu dem Schluss, dass generell die Löslichkeit der Edukte Wasserstoff und 1,3-Butadien in der IL nicht als Ursache für die geringere Aktivität und die hohe Selektivität zu den Butenen herangezogen werden sollte. Es wird die Auffassung vertreten, dass die verringerte Aktivität bzw. erhöhte Selektivität vielmehr mit einer konkurrierenden Adsorption zwischen der IL, dem 1,3-Butadien und den Butenen am Palladium zu erklären ist. Nach *Barth* sind auf einem Pd-SCILL-Katalysator zwar die Adsorption von 1,3-Butadien und die Hydrierung zu den Buten-Isomeren möglich, aber das gebildete Buten wird durch die IL von der Aktivkomponente verdrängt und eine Folgehydrierung zu Butan verhindert. Diese Begründung ähnelt dem Effekt, wie er für CO in der Alkinhydrierung beschrieben wurde. Allerdings ist es beim SCILL-Konzept vorteilhaft, dass die IL nicht kontinuierlich zugeführt werden muss, sondern auf dem Katalysator geträgert verbleibt.

Die in dieser Arbeit durchgeführten katalytischen Untersuchungen zeigen, dass bereits geringe Mengen an IL ausreichen, um die unerwünschte Folgehydrierung zu Propan zu unterdrücken, während die Propen-Selektivität durch die IL-Beschichtung auf bis zu 97 % erhöht werden kann. Der Befund, dass bereits geringe Mengen an IL ausreichen, um eine Verbesserung der katalytischen Leistung zu erreichen, steht im Einklang mit früheren Studien. *Kernchen et al.* berichten über einen Porenfüllgrad von 10 %, um eine maximale Ausbeute bei der selektiven Hydrierung von Cyclooctadien zu Cycloocten mit einem Ni-SCILL-Katalysator zu erhalten.<sup>[7, 152]</sup> Sie führen diese Beobachtung auf die bereits vollständige Beschichtung der internen Oberfläche mit IL bei diesem niedrigen Porenfüllgrad zurück. Auch in der Citralhydrierung werden Werte von  $\alpha = 7\%$  und  $11\%$  für DCA-basierte IL-Beschichtungen auf Pd/SiO<sub>2</sub>-Katalysator als ausreichend beschrieben, um ausgezeichnete Selektivitäten gegenüber Citronellal zu erhalten.<sup>[8]</sup> In der Selektivhydrierung von 1,3-Butadien wird berichtet, dass eine

---

Monolage der IL [DMIM][DMP] ausreichend sein sollte, um selbst bei Vollumsatz eine hohe Selektivität zu den gewünschten Butenen zu gewährleisten.<sup>[161]</sup>

*Herrmann* führt für die verbesserten Selektivitäten in der Acetylenhydrierung den Löslichkeitseffekt an. Für Acetylen, Ethen und Ethan wurde laut *Herrmann* folgende Reihenfolge der Löslichkeit in [BMIM][PF<sub>6</sub>] festgestellt: C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> > C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> > C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Diese Beobachtung deckt sich ebenfalls mit einer Studie von *Lee et al.*, die für ungesättigte Kohlenwasserstoffe durchweg höhere Löslichkeiten der Alkine als der korrespondierenden Alkene beobachten.<sup>[110]</sup> Die geringere effektive Konzentration der Alkene gegenüber den Alkinen am Aktivzentrum wird für SCILL-Katalysatoren als Ursache für die verbesserten Selektivitäten angegeben. Bedingt durch die schlechtere Löslichkeit von Ethen in den ILs wird dieses bevorzugt von der Katalysatoroberfläche desorbiert und nicht weiter zu Ethan umgesetzt.

Des Weiteren wurde in dieser Arbeit gefunden, dass der Wasserstoffgehalt einen großen Einfluss der Selektivhydrierung von Propin hat. Bei hohen Anteilen bzw. H<sub>2</sub>-Partialdrücken ist die Folgereaktion zu Propan am unbeschichteten Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schalenkatalysator unvermeidlich. Durch das Einbringen der IL [DMIM][MeHPO<sub>3</sub>] konnte dieser unerwünschte Effekt reduziert werden. Eine Erklärung dafür kann aus der Löslichkeit von Wasserstoff in der IL abgeleitet werden. Wie in dieser Arbeit bereits beschrieben, ist Wasserstoff in der homologen Reihe der [C<sub>n</sub>MIM][NTf<sub>2</sub>] ILs nur schwer löslich.<sup>[225]</sup> Die schlechte Löslichkeit von Wasserstoff in ILs wird auch von anderen Gruppen beschrieben.<sup>[201, 207, 225]</sup> Eine geringe Wasserstofflöslichkeit in der IL verringert die effektive H<sub>2</sub>-Konzentration am Aktivmetall Pd, wodurch in der Folge die Weiterhydrierung des gebildeten Propens zu Propan unterdrückt werden kann.

*Arras et al.* stellen mittels Adsorptionsuntersuchungen an Pd/SiO<sub>2</sub>- und Pd-SCILL-Katalysatoren sowohl eine geringere H<sub>2</sub>-Aufnahme als auch eine verringerte Adsorptionswärme für Wasserstoff in Gegenwart der IL fest.<sup>[163]</sup> Darüber hinaus zeigen die Studien von *Arras* eine Koordination zwischen Pd und dem IL-Anion, insbesondere für Dicyanamid. XPS-Studien zeigen, dass Pd(II)-Spezies mit dem Dicyanamid-Anion interagieren. In Summe wird daher auf einen Ligandeneffekt geschlossen, wie er auch bereits für bimetallische Katalysatoren bekannt ist. Im Fall der bei *Arras* behandelten Citralhydrierung wird dieser Ligandeneffekt für die verbesserte Selektivität zu Citronellal als Erklärung herangezogen.

Ein ähnliches Verhalten trifft für [DMIM][MeHPO<sub>3</sub>] in der vorliegenden Arbeit ebenfalls zu. Wie die durchgeführten XPS-Studien nahelegen, wird das Pd durch die Anwesenheit von [DMIM][MeHPO<sub>3</sub>] partiell oxidiert. Diese Interaktion zwischen IL und Pd dürfte die Adsorptionsstärke von Wasserstoff auf der Pd-Oberfläche reduzieren und damit den Ligandeneffekt für die Wirkungsweise der IL nahelegen.

---

In Analogie zu den Arbeiten von Arras dürfte dieser Ligandeneffekt im Zusammenspiel mit den, über die Löslichkeit erklärbaren, verringerten effektiven Konzentrationen von Wasserstoff und Propen am Pd-Zentrum als Erklärung für die verbesserte Selektivität zu Propen bei der SCILL-katalysierten Hydrierung von Propin dienen.

Weiterhin konnte in der vorliegenden Arbeit gezeigt werden, dass die Oligomerbildung mittels SCILL-Katalyse ohne einen Verlust an Propen-Selektivität durch überschüssigen Wasserstoff im Zulaufstrom unterdrückt werden kann. Auch eine Erhöhung der Temperatur zeigt sich vorteilhaft. Ähnliche Beobachtungen zum Rückgang der Oligomerbildung bei Zunahme des Wasserstoffpartialdrucks und/oder der Temperatur in der Selektivhydrierung von Propin an einem ionenausgetauschten Kupfer-Kieselerde-Katalysator werden auch von Ossipoff berichtet.<sup>[226]</sup> Oligomere sind als unerwünschte Nebenprodukte bei der Alkinhydrierung für die Katalysator-Desaktivierung verantwortlich.<sup>[30, 98, 227-228]</sup> Ihre Bildung zu unterdrücken, um möglichst lange Katalysator-Standzeiten zu erhalten, ist eine der Herausforderung um die industriellen Hydrierprozesse wirtschaftlich zu halten. SCILL-Katalysatoren könnten hier aufgrund ihrer günstigen Selektivitätsmuster bei einem erhöhten Wasserstoffanteil (hohe Propen-Selektivität, sehr niedrige Oligomer-Selektivität) eine Alternative zu bisherigen industriellen Katalysatorsystemen darstellen. Das statt den Oligomeren gebildete Propan ist aus Prozesssicht weit weniger kritisch einzustufen.

#### 5.4. Selektivhydrierung von Propin/Propen-Gemischen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Hydrierung eines Propin/Propen-Gemisches an SCILL-Katalysatoren dargestellt. Die Zusammensetzung des verwendeten Gasgemischs ist dabei an die Zusammensetzung eines technischen C3-Stroms angelehnt und kann Tabelle 15 entnommen werden. Die Testung der Katalysatoren erfolgte im bekannten BERTY-Reaktor-Setup. Dabei wurden Versuchsreihen zum Einfluss des Porenfüllgrads, der modifizierten Verweilzeit sowie des Wasserstoffgehalts durchgeführt. Ziel dieser Untersuchungen war es, die Leistungsfähigkeit der SCILL-Katalysatoren auch unter den realitätsnäheren Bedingungen bewerten zu können.

Tabelle 15: Nominelle Zusammensetzung des Propin/Propen-Gasgemischs.

Substanz	nomineller Volumenanteil [Vol.-%]
Propen, N25	20
Propin, N25	5
Ethan, N25	1
Argon, N50	Rest

### 5.4.1. Einfluss der Prozessparameter

#### Einfluss des Porenfüllgrads

Um den Einfluss des Porenfüllgrads zu ermitteln wurden SCILL-Katalysatoren mit nominellen Porenfüllgraden zwischen 1 % und 29 % eingesetzt. Zum Vergleich wurden auch Versuche mit dem IL-freien „Katalysator D“ durchgeführt.

Wie aus Abbildung 66 ersichtlich, zeigt der SCILL-Katalysator mit rund 1 % Porenfüllgrad (SCILL-1) ein ähnliches Verhalten wie der IL-freie „Katalysator D“ und weist mit 10 % eine relativ hohe Selektivität zu Propan auf. Dies steht im Einklang mit den Abschätzungen zur vollständigen Bedeckung der Katalysatoren mit IL aus Kapitel 5.2.1, die besagen, dass für die Ausbildung der Monolage ein Porenfüllgrad von 1,6 % erforderlich ist. Da dieser hier nicht erreicht ist, verhält sich der Katalysator auch noch eher wie der IL-freie Katalysator.

Bei Porenfüllgraden  $\geq 2,7\%$  wird die bereits aus den Versuchen mit einem reinen Propin-Zulauf bekannte Wirkung der SCILL-Katalysatoren wieder beobachtet, die zu hohen Propen-Selektivitäten führt. Allerdings liegen diese nicht ganz so hoch wie bei einem reinen Propin-Zulauf und weisen leicht höhere Propan-Selektivitäten auf. Der Rückgang in der Aktivität mit steigendem Porenfüllgrad ist auch hier zu verzeichnen.

#### Einfluss der modifizierten Verweilzeit

Durch die Erhöhung der modifizierten Verweilzeit  $w_{\text{cat}}/F_{\text{Propin}}$  kann auch bei gemischten Propin/Propen-Gasgemischen mittels SCILL-Katalyse der Umsatz weiter gesteigert werden. Die hohe Selektivität zu Propen von  $>92\%$  bleibt dabei für einen Porenfüllgrad oberhalb der Monolayerschicht erhalten. Die Propan-Selektivität nimmt dabei leicht zu, bleibt aber unter 5 %. Die Bildung der C6-Komponenten geht mit steigender Verweilzeit leicht zurück.

Der IL-freie „Katalysator D“ ( $\alpha = 0$ ) bildet bei höheren modifizierten Verweilzeiten bzw. Umsätzen  $>90\%$  vermehrt Propan. Dies führt sogar soweit, dass die auf den Propin-Umsatz bezogene Selektivität für Propan größer 1 und die Propen-Selektivität damit negativ wird. Das bedeutet in der Gesamtbetrachtung, dass nicht nur Propin, sondern auch das bereits im Zulaufstrom enthaltene Propen zu Propan hydriert wird.

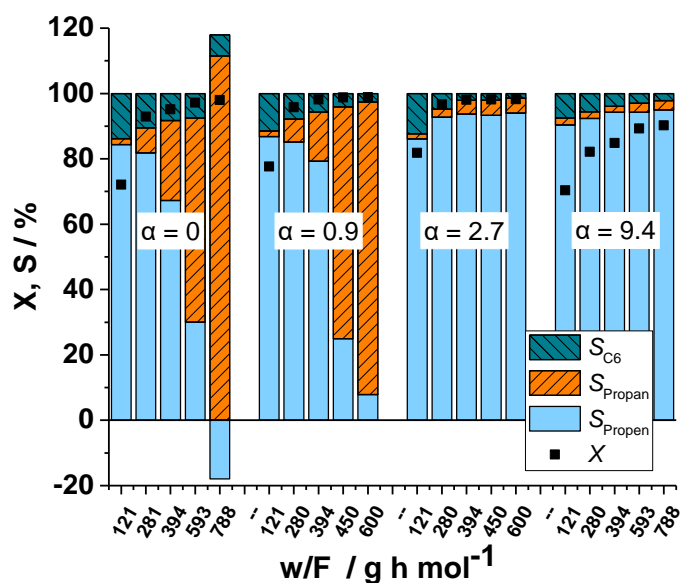


Abbildung 66: Einfluss der modifizierten Verweilzeit auf Umsatz und Selektivitäten in der Hydrierung von Propin in einem Propin/Propen-Gemisch für verschieden hoch beladene Pd-SCILL-Katalysatoren. Exp. Bedingungen:  $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 10\text{ bar(g)}$  und  $\text{H}_2/\text{Propin} = 1$ .

### Einfluss des Wasserstoffgehalts

Die Variation des  $\text{H}_2/\text{Propin}$ -Verhältnisses zeigt ebenfalls ähnliche Zusammenhänge, wie sie für den reinen Propin-Zulauf beobachtet wurden (Abbildung 67). Bei erhöhtem  $\text{H}_2$ -Anteil steigt die Selektivität zum unerwünschten Folgeprodukt Propan bei allen getesteten Katalysatoren an. Für den „Katalysator D“ wird bei einem  $\text{H}_2/\text{Propin}$ -Verhältnis von 2 auch das im Zulauf vorhandene Propen zum Teil umgesetzt. Daraus resultiert die Propan-Selektivität  $>1$ , wie bereits oben geschildert. Ab einem Porenfüllgrad  $>2,7\%$  kommt der gewünschte SCILL-Effekt, mit hohen Selektivitäten zu Propen auch bei  $\text{H}_2$ -Überschuss, wieder zum Tragen. Wie bereits diskutiert, ist die Ausbildung der IL-Monolage auf dem Katalysator dazu notwendig. Die sehr gute Propen-Selektivität bleibt auch bei steigendem  $\text{H}_2/\text{Propin}$ -Verhältnis ungefähr konstant. Hinsichtlich der Bildung von C6-Oligomeren lassen sich die Erkenntnisse aus Abschnitt 5.3 zur Selektivhydrierung eines reinen Propin-Zulaufs übertragen.

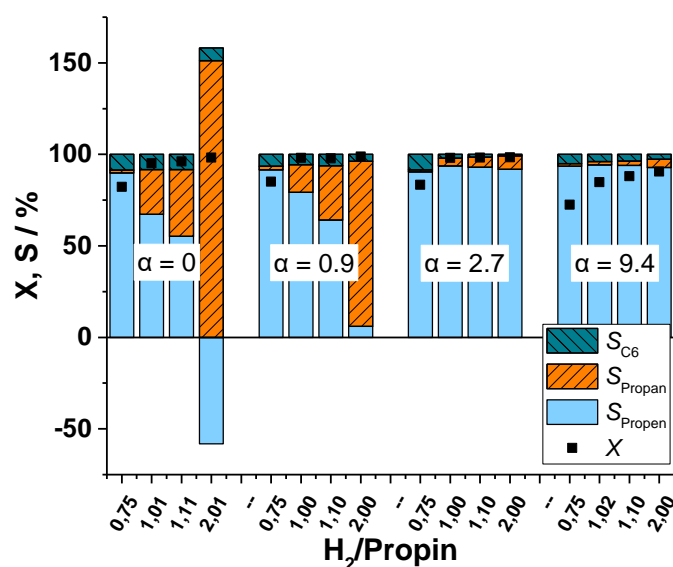


Abbildung 67: Einfluss des H<sub>2</sub>/Propin-Verhältnisses auf Umsatz und Selektivitäten in der Hydrierung von Propin in einem Propin/Propen-Gemisch für verschieden hoch beladene Pd-SCILL-Katalysatoren. Exp. Bedingungen:  $T = 45^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 10 \text{ bar(g)}$  und  $w/F = 394 \text{ g h mol}^{-1}$ .

#### 5.4.2. Fazit zur Selektivhydrierung von Propin/Propen-Gemischen

Die realitätsnäheren Bedingungen eines gemischten Propin/Propen-Gasgemischs mit einem Überschuss an Propen im Zulaufstrom stellen besondere Herausforderungen an einen Hydrierkatalysator, der selektiv die Alkinkomponente hydrieren soll, ohne das gebildete oder im Strom bereits enthaltene Propen zur Reaktion zu bringen.

Wie aus den Ergebnissen unter Verwendung des Referenzkatalysators „Katalysator D“ deutlich hervorgeht, ist es nicht ausreichend einen industriellen Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schalenkatalysator zu verwenden, um bei hohen Umsätzen auch hohe Selektivitäten zu Propen zu erhalten. Die Fähigkeit des Schalenkatalysators die Folgereaktion zu Propan zu unterdrücken, reicht hier bei weitem nicht aus. Eventuell würde eine Dotierung mit einem Zweitmetall wie Ag hier Abhilfe schaffen können. Oder, wie in dieser Arbeit untersucht und nachgewiesen, die Beschichtung nach dem SCILL-Konzept.

Durch die durchgeführten Versuche mit SCILL-Katalysatoren wird ersichtlich, dass auch bei Propin/Propen-Gemischen ein geringer Porenfüllgrad ausreicht, um den gewünschten Effekt einer verbesserten Propen-Selektivität bei hohen Umsätzen zu erzielen. Es wird allerdings auch deutlich, dass die Monolage an IL ausgebildet sein muss, um diesen Vorteil der SCILL-Katalysatoren sicherzustellen. Um möglichst hohe Umsätze zu erzielen, sollte die IL-Beladung auf dieses notwendige Minimum reduziert werden, um so den Stofftransport im Rahmen zu

---

halten. Möglichkeiten den Umsatz zu erhöhen lassen sich über die Reaktionsparameter wie die modifizierte Verweilzeit oder den Wasserstoffgehalt steuern.

Im Hinblick auf die in Kapitel 2.2.5 beschriebenen Probleme und Herausforderungen in industriellen C3-Hydrieranlagen, erscheint der Einsatz von SCILL-Katalysatoren durchaus attraktiv. Wie beschrieben, ist in diesen Anlagen das  $H_2$ /MAPD-Verhältnis eine wichtige Stellgröße, die teilweise nur unzulänglich geregelt werden kann und damit zum Verlust an Selektivität führen kann. Außerdem ist das Problem der Grünölbildung und der dadurch bedingten Desaktivierung allgegenwärtig. Durch eine Überhydrierung wird versucht dem vorzubeugen, was allerdings bei den industriellen Katalysatoren mit einem Selektivitätsverlust einhergeht. Auf eine veränderte Zulaufzusammensetzung v.a. hinsichtlich des Gehalts an Wasserstoff über einen weiten Bereich, ob unbeabsichtigt aufgrund schlechter Regelung oder gewollt eingestellt, wären die in dieser Arbeit hergestellten SCILL-Katalysatoren, wie den Versuchsergebnissen zu entnehmen ist, ohne Einbußen hinsichtlich Propen-Selektivität gewachsen.

---

## 6. Zusammenfassung

---

Die selektive Hydrierung von Propin ist ein wichtiger Verfahrensschritt in der Aufbereitung des C3-Schnitts aus dem Steamcracker, um einen für die Polymerisation geeigneten Produktstrom zu erhalten. Neben dem zur Einhaltung der Produktspezifikationen möglichst vollständigen Umsatz von Propin, soll der Katalysator möglichst wenig zur Propanbildung beitragen. Gerade unter den industriellen Bedingungen, bei denen die Umsetzung des Propins in einem Überschuss an Propen vorgenommen wird, ist die Propen-Selektivität des Katalysators ein entscheidendes Kriterium für die Wirtschaftlichkeit des Prozesses. Industriell werden nach dem aktuellen Stand der Technik vor allem Pd-Katalysatoren mit unterschiedlichen Promotoren eingesetzt. Das Ziel von weiterer Forschung auf diesem Gebiet ist es, neue, alternative Katalysatoren zu finden, die beide Eigenschaften miteinander verbinden – eine hohe Selektivität bei möglichst hoher Aktivität.

Das Ziel dieser Arbeit bestand hauptsächlich darin das SCILL-Konzept erstmals auf die selektive Hydrierung von Propin in der Gasphase zu übertragen. Dazu wurden SCILL-Katalysatoren (*Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer*) erfolgreich mittels Sprühimprägnierung hergestellt und im Hinblick auf die Verteilung der IL charakterisiert.

Die in dieser Arbeit vorgestellte Entwicklung neuartiger, mit IL beschichteten, Schalenkatalysatoren (SCILL-Katalysatoren) für die selektive Propinhydrierung stellt eine Möglichkeit dar, die Propen-Selektivität gezielt zu beeinflussen. Die untersuchten SCILL-Katalysatoren weisen ein hohes Potenzial auf, die Selektivität der Propinhydrierung zu dem gewünschten Zielprodukt Propen deutlich zu verbessern.

Mittels Charakterisierung durch Stickstoff-Physisorption sowie gekoppelter Rasterelektronenmikroskop-Röntgenfluoreszenzanalyse konnte die Verteilung der IL in den SCILL-Katalysatoren untersucht werden. Theoretische Berechnungen zur IL-Monolage auf dem verwendeten Basis-Katalysator „Katalysator D“ konnten durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt werden. Auswertungen von XPS- und FK-NMR-Messungen legen nahe, dass das Aktivmetall Pd in den SCILL-Katalysatoren durch die IL elektronisch beeinflusst wird, ähnlich dem Ligandeneffekt, wie er auch für andere SCILL-Systeme in der Literatur beschrieben wird.

In der SCILL-Katalyse spielen Transportvorgänge in und durch die aufgebrachte IL-Schicht eine bedeutende Rolle. Um dieses Zusammenspiel besser zu verstehen, war ein weiteres Ziel dieser Arbeit die Diffusion und die Löslichkeit von Wasserstoff und weiteren Gasen in ILs zu



---

untersuchen. Zu diesem Zweck wurde ein fortschrittliches Messverfahren auf Basis von Druckmessungen entwickelt, technisch realisiert und validiert. Dabei bedient sich der gewählte Messaufbau einer kostengünstigen Konstruktion aus kommerziell verfügbaren Bauteilen und kann praktisch in jedem Labor umgesetzt werden. Die in diesem Messverfahren eingeführte Neuerung liegt dabei in der Messung des Differenzdrucks. Eine simple aber hocheffektive Lösung, die insbesondere für schwerlösliche Gase wie  $\text{H}_2$  wie in Kapitel 5.1.2 dargestellt Vorteile gegenüber anderen Verfahren wie u.a. hochentwickelten und teuren Magnetschwebewagen mit sich bringt.

Die erhaltenen Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{gas}}$  in der homologen Reihe  $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$  mit  $n = 2, 4, 6, 8$  liegen zwischen  $4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  und  $65 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  und steigen in der Reihenfolge  $\text{CO}_2 \approx \text{CO} < \text{H}_2$  sowie mit der Temperatur an. Die Löslichkeit steigt in der Reihenfolge  $\text{H}_2 < \text{CO} < \text{CO}_2$ , mit Henry-Konstanten zwischen  $29 \cdot 10^5 \text{ Pa}$  and  $2310 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . Es konnte weiterhin gezeigt werden, dass die  $\text{H}_2$ -Löslichkeit in der IL mit zunehmender Temperatur ansteigt. Dieser „inverse Temperatureffekt“ stellt eine Besonderheit dar, deckt sich aber mit Angaben in der Literatur. Weiterhin wurde gefunden, dass längere Alkyl-Seitenketten von  $[\text{C}_n\text{MIM}]$ -Kationen im Allgemeinen die Löslichkeit verbessern. Dies wird auf die nanostrukturelle Ordnung, die mittels molekulardynamischer Simulationen in der Literatur beschrieben ist, in den ILs zurückgeführt. Die Ausbildung von unpolaren Bereichen, durch Orientierung der Alkylketten zueinander, schafft Raum zur Aufnahme des Wasserstoffs und erhöht dessen Beweglichkeit (Diffusion) bei fortschreitender Ausbildung von unpolaren Netzwerken innerhalb der IL-Phase mit zunehmender Alkylseitenkettenlänge.

Für das Ziel die Diffusionskoeffizienten mittels Korrelationsgleichungen abschätzen und vorhersagen zu können, wurden mehrere in der Literatur bekannte Modelle ausgewertet. Für eine Korrelationsgleichung nach *Moganty* wurde ein Satz von Parameterwerten an die experimentellen Diffusionskoeffizienten angepasst, so dass diese innerhalb enger Grenzen, beschrieben werden können. Die Verwendung dieser Parameter in der Korrelationsgleichung ermöglicht die Vorhersage für  $\text{H}_2$ -Diffusionskoeffizienten in anderen ILs der homologen  $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$  Reihe. Ein Datensatz an experimentell ermittelten Diffusionskoeffizienten für  $\text{H}_2$  in  $[\text{HMIM}][\text{NTf}_2]$ , der nicht in das Anpassungsverfahren zur Bestimmung der Modellparameter einbezogen worden war, konnte mit Hilfe der Korrelationsgleichung mit guter Übereinstimmung innerhalb der Grenzen von  $\pm 15 \%$  Abweichung zu den experimentellen Daten vorhergesagt werden. Die Ausweitung der Gültigkeit auf weitere IL-Typen ist fraglich. Die Anwendung führt, wie in dieser Arbeit am Beispiel durch den Austausch des IL-Kations von  $[\text{C}_n\text{MIM}]$  durch  $[\text{OMA}]$  gezeigt, schnell zum Versagen der Korrelation. Dies unterstreicht erneut die Bedeutung verlässlicher und genauer

---

experimenteller Messverfahren für die Bestimmung der Diffusion von Gasen in ILs, wie sie in dieser Arbeit realisiert wurde.

Sowohl die SCILL-Katalysatoren als auch der unbeschichtete Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysator wurden auf ihre Aktivität und Selektivität in der Propinhydrierung untersucht. Die Versuche wurden v.a. in einem Differentialkreislaufreaktor vom BERTY-Typ durchgeführt. Typische Reaktionsbedingungen lagen bei 45 °C und 10 bar(g). Die Ergebnisse stellen klar dar, dass der industrielle IL-freie Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schalenkatalysator „Katalysator D“ zwar sehr aktiv, aber bei den gewählten Prozessbedingungen, vor allem bei hohem H<sub>2</sub>-Überschuss, nicht die gewünscht hohe Selektivität zu Propen aufweist. Bei hohen Umsätzen bildet sich an „Katalysator D“ hauptsächlich das durchhydrierte Folgeprodukt Propan aus. Dies ist unter den realitätsnäheren Bedingungen eines gemischten Propin/Propen-Zulaufstroms mit einem Überschuss an Propen besonders deutlich ausgeprägt und führt zum Verlust des Wertprodukts Propen.

Die reaktionstechnischen Untersuchungen der SCILL-Katalysatoren in dieser Arbeit zeigen, dass eine Beschichtung des industriellen Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schalenkatalysators mit der IL 1,3-Dimethylimidazoliumdimethylphosphonat [DMIM][MeHPO<sub>3</sub>], zu einer herausragenden Steigerung der Propen-Selektivität führt. Es wurde gezeigt, dass es selbst nahe Vollumsatz von Propin gelingen kann, fast ausschließlich Propen zu bilden ( $S_{\text{Propen}} > 97\%$ ) und die Folgereaktion stark zu unterdrücken. Bereits erste Versuche mit einem für SCILL-Katalysatoren in der Literatur typischen Porenfüllgrad von ca. 10 % zeigten das Potenzial dieses Konzepts. Das Vorhandensein von [DMIM][MeHPO<sub>3</sub>] unterdrückt die unerwünschte Folgehydrierung zu Propan und führt zu einer höheren Propen-Selektivität. Allerdings wurde in diesen ersten Versuchen noch ein deutlicher Rückgang in der Aktivität des SCILL-Katalysators um etwa 10 Prozentpunkte gegenüber dem IL-freien Katalysator beobachtet. Dieser Aktivitätsverlust wird auf die zusätzlichen Stofftransportwiderstände bedingt durch die IL-Beschichtung zurückgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass die Minimierung des Stofftransports durch eine Verkleinerung der IL-Schichtdicke die Aktivität der SCILL-Katalysatoren entscheidend verbessern kann. Bereits eine Reduzierung des Porenfüllgrads auf 5,2 % nivelliert den Aktivitätsverlust. Bei etwa gleichem Umsatz wird dabei eine Steigerung der Propen-Selektivität von 23 Prozentpunkten auf 95 % beobachtet.

Die Bildung von C<sub>6</sub>-Oligomeren, welche in der Literatur bekannt dafür sind, die Desaktivierung des Katalysators zu induzieren (Grünölbildung), kann verhindert werden, indem das H<sub>2</sub>/Propin-Verhältnis auf >1 erhöht wird. Dabei wird der Vorteil der Verwendung von SCILL-Katalysatoren gegenüber dem industriellen Katalysator besonders deutlich. Denn

---

die hohe Propen-Selektivität kann auch bei einem drastischen Überschuss an Wasserstoff im System erhalten werden.

Somit bietet die Verwendung von SCILL-Katalysatoren in Kombination mit geeigneten Prozessbedingungen die Chance einer hohen Standzeit der Katalysatoren bei gleichzeitiger hoher Aktivität und Selektivität zum Wunschprodukt Propen.

Unter industriellen Bedingungen muss der Hydrier-Katalysator allerdings in der Lage sein, das Propin in einem Überschussstrom an Propen selektiv umzusetzen. Dieser sogenannte C3-Schnitt enthält in der Regel mehr als 90 % Propen und bis zu 6 % Propin und Propadien.<sup>[36]</sup> Um hohe Propen-Selektivitäten zu gewährleisten, dürfte der hier beschriebene industrielle Katalysator nur bei niedrigen Umsätzen gefahren werden. Dies ist aus Gründen der Produktspezifikation, die einen niedrigen Restgehalt von wenigen ppm Propin fordert, aus industrieller Sicht nicht praktikabel. Um die geforderte Spezifikation zu erreichen, müsste der Prozess mehrstufig ausgelegt oder in Kreis gefahren werden, was aus wirtschaftlichen Gründen (vermehrte Investitions- und Produktionskosten) nicht rentabel erscheint. Die SCILL-Katalysatoren können unter diesen Bedingungen ihr volles Potenzial ausspielen. Neben der hohen Selektivität bei hohem Umsatz weisen sie den Vorteil auf, unempfindlich auf Schwankungen im Zulaufstrom zu sein. Die Einstellung eines exakten H<sub>2</sub>/Propin-Verhältnisses ist nicht zwingend notwendig und macht daher auch den Einsatz in einem *Front-end*-Prozess, bei dem diese Zusammensetzung naturgemäß variieren kann, denkbar. Für eine mögliche industrielle Umsetzung erscheint es weiterhin vorteilhaft, dass diese innovativen Katalysatorsysteme als eine *drop-in*-Lösung anzusehen sind, wobei keine reaktorseitigen Veränderungen durchgeführt werden müssen und somit bestehende Reaktoren verwendet werden könnten.

Wichtig ist für die industrielle Anwendbarkeit die Langzeitstabilität der SCILL-Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen. Zwar wurden in dieser Arbeit kaum Tendenzen zur Desaktivierung beobachtet, für eine belastbarere Aussage müsste diese Fragestellung aber über einen längeren Zeitraum experimentell untersucht werden.

Zwei wichtige Bedingungen für eine erfolgreiche industrielle Umsetzung sind Verfügbarkeit und wirtschaftliche Rentabilität. Die Verfügbarkeit von ILs ist heute kein Thema mehr, da es mittlerweile zahlreiche Firmen gibt, welche die Herstellung im Gramm- bis Multitonnenmaßstab gewährleisten können.<sup>[127]</sup> Einige bedeutende Hersteller sind bspw. *Merck KGaA*, *BASF*, *ACROS* und *IoLiTec*. Als weiteres Gegenargument für ihre Verwendung, wird immer noch häufig ganz pauschal der hohe Preis von ILs angeführt. Tatsächlich ist dies aber zu kurz gegriffen. In Abhängigkeit von den eingesetzten Ionen, direkt gekoppelt an den Herstellungsaufwand, existiert eine große Bandbreite bezüglich der Preise für ILs. Zwar kann

gerade die populäre Familie der  $[C_n\text{MIM}]$  basierten ILs in Kombination mit dem  $[\text{NTf}_2]$ -Anion mit Laborpreisen von  $>1000 \text{ €/kg}$  relativ kostenintensiv sein,<sup>[127]</sup> Cholin-basierte ILs dagegen sind beispielsweise deutlich günstiger.<sup>[127]</sup> Im Allgemeinen kann ungefähr davon ausgegangen werden, dass ILs zwischen 5 bis 50 mal teurer sind als herkömmliche Lösungsmittel.<sup>[127, 229]</sup> Der Preis für die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete IL  $[\text{DMIM}]\text{MeHPO}_3$  lag mit  $204 \text{ €}$  für  $250 \text{ g}$  bei einem Kilopreis von  $816 \text{ €/kg}$ . Im Vergleich zum aktuellen Pd-Preis, der in den letzten drei Jahren stetig angestiegen ist und mittlerweile in einer Rekordhöhe von rund  $50000 \text{ €/kg}$  liegt, sind die Rohstoffkosten für die IL gering. Entscheidend für den Einsatz im Katalysator ist aber die dafür benötigte Menge. Nach einer ersten Abschätzung mit den Labormengenpreisen liegen die Rohstoffkosten für die Beschichtung eines Kilogramms von „Katalysator D“ mit  $[\text{DMIM}]\text{MeHPO}_3$  und einem Porenfüllgrad von  $1,6 \%$  (Ausbildung der Monolage) bei etwa  $6,90 \text{ €/kg}_{\text{Katalysator}}$ . Die Kosten für das Pd in einem Kilogramm „Katalysator D“ ( $0,036 \text{ Gew.}\%$ ) dürften nach dieser Abschätzung bei ungefähr  $17$  bis  $18 \text{ €/kg}_{\text{Katalysator}}$  liegen. Für Silber liegt der Kilopreis bei um die  $500 \text{ €/kg}$ . Bei einer für die Schalenkatalysatoren in der Selektivhydrierung typischen niedrigen Beladung von  $0,01$  bis  $0,2 \text{ Gew.}\%$  liegen die Rohstoffkosten zwischen  $0,05 \text{ €/kg}_{\text{Katalysator}}$  und  $1,00 \text{ €/kg}_{\text{Katalysator}}$ . Die Rohstoffkosten der IL bewegen sich also im Bereich der katalytischen Metalle und damit in einem vertretbaren Rahmen. Da sie ähnlich wie ein Aktivmetall zur verbesserten Leistung der Katalysatoren beitragen und damit einen technischen Vorteil bieten, müssen für eine ökonomische Bewertung die entstehenden Kosten gegen die Vorteile in der Gesamtbetrachtung des Prozesses abgewogen werden. Dies kann nur individuell von den entsprechenden Firmen selbst durchgeführt werden. Die hier angestellten Betrachtungen sollen nur zu einer ersten Einordnung dienen.

Zusammenfassend wurde gezeigt, dass dünne IL-Beschichtungen auf heterogenen Katalysatoren nach dem SCILL-Konzept das Selektivitätsmuster einer Reaktion, wie hier der Propinhydrierung, positiv beeinflussen können und damit sinnvolle Alternativen zur Optimierung heterogener Katalysatoren eröffnen. Der zunächst beobachtete Nachteil einer niedrigeren Aktivität der SCILL-Katalysatoren im Vergleich zu den unbeschichteten Katalysatoren kann, wie gezeigt, mittels Optimierung (Reduzierung) der Schichtdicke in Kombination mit geschickter Reaktionsparameterwahl überwunden werden. Als entscheidenden Vorteil der SCILL-Katalysatoren kann die extrem hohe Selektivität angeführt werden.

---

## 7. Literatur

---

- [1] IHS Chemical Economics Handbook - Propylene.  
<https://www.ihs.com/products/propylene-chemical-economics-handbook.html>  
(abgerufen am 21.07.2016).
- [2] D. Sanfilippo, P. N. Rylander, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [3] H. Arnold, F. Döbert, J. Gaube, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**.
- [4] H.-U. Blaser, A. Schnyder, H. Steiner, F. Rössler, P. Baumeister, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**.
- [5] M. Baerns, *Basic Principles in Applied Catalysis*. Springer, Berlin, Heidelberg, **2004**.
- [6] A. Stark, K. R. Seddon, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, Inc., **2000**.
- [7] U. Kernchen, B. Etzold, W. Korth, A. Jess, *Chem. Eng. Technol.* **2007**, *30*, 985-994.
- [8] J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, D. Ruppert, P. Claus, *Green Chem.* **2009**, *11*, 716-723.
- [9] W. Korth, A. Jess, in *Supported Ionic Liquids*, Eds. R. Fehrmann, A. Riisager, M. Haumann, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2014**.
- [10] K. Wagemann, *Chem. Ing. Tech.* **2014**, *86*, 2115-2134.
- [11] PDH Polska S.A. Polimery Police Project - Technology.  
<https://pdhpolska.eu/en/project/technology/> (abgerufen am 30.11.2018).
- [12] K. Wagemann, K. Rübberdt, *Billiges Schiefergas – Totengräber einer jungen Bio-Ökonomie? Einfluss von Shale Gas auf die europäische Chemieindustrie*, Ludwigshafen, **2014**.
- [13] BASF Steamcracker. [www.basf.com/global/de/who-we-are/organization/locations/europe/german-sites/ludwigshafen/commitment-for-the-region/education/angebote-7-13/unterrichtsmaterialien/Steamcracker.html](http://www.basf.com/global/de/who-we-are/organization/locations/europe/german-sites/ludwigshafen/commitment-for-the-region/education/angebote-7-13/unterrichtsmaterialien/Steamcracker.html).
- [14] H. Zimmermann, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2013**.
- [15] Air Liquide, *Methanol and derivatives - proven technologies for optimal production*. **2018**.
- [16] Air Liquide Lurgi MTP Process. <https://www.engineering-airliquide.com/de/lurgi-mtp-methanol-zu-propylen> (abgerufen am 08.09.2019).
- [17] W. Heinrich, *Chem. Unserer Zeit* **1977**, *11*, 22-27.
- [18] T. Hahn, Dissertation, Technische Universität Berlin, **2015**.

- 
- [19] S. P. Pyl, C. M. Schietekat, M. F. Reyniers, R. Abhari, G. B. Marin, K. M. v. Geem, *Chem. Eng. J.* **2011**, 178-187.
- [20] Exelus Bio-Naphtha Process Technology.  
<http://www.exelusinc.com/biofuelsunderstand.shtml> (abgerufen am 08.07.2018).
- [21] M. Beresford Braskem freezes green plastics plans, focuses elsewhere.  
<http://www.bnamericas.com/news/petrochemicals/braskem-freezes-green-plastics-plans-focuses-elsewhere> (abgerufen am 08.07.2018).
- [22] Braskem, Annual Report 2016. **2017**.  
<http://www.braskem.com.br/europe/annualreport2016> (abgerufen am 08.07.2018).
- [23] A. J. J. Straathof, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 1871-1908.
- [24] A. Jess, P. Wasserscheid, *Chemical Technology: An integrated textbook*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2013**.
- [25] M. Gahleitner, C. Paulik, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2014**.
- [26] P. N. Rylander, in *Catalytic Hydrogenation Over Platinum Metals*, Ed. P. N. Rylander, Academic Press, **1967**.
- [27] P. N. Rylander, in *Catalytic Hydrogenation Over Platinum Metals*, Ed. P. N. Rylander, Academic Press, **1967**.
- [28] G. C. Bond, D. A. Dowden, N. Mackenzie, *Trans. Faraday Soc.* **1958**, 54, 1537-1546.
- [29] S. Schimpf, J. Gaube, P. Claus, in *Basic Principles in Applied Catalysis*, Ed. M. Baerns, Springer Berlin Heidelberg, **2004**.
- [30] Á. Molnár, A. Sárkány, M. Varga, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, 173, 185-221.
- [31] P. Claus, Y. Önal, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**.
- [32] P. Claus, *Appl. Catal. A* **2005**, 291, 222-229.
- [33] P. Gallezot, D. Richard, *Catal. Rev.* **1998**, 40, 81-126.
- [34] K. Buckl, A. Meiswinkel, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [35] C. F. Van Egmond, J. R. Shutt, US2004122274 (A1), **2004**.
- [36] W. Wu, Y.-L. Li, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2011**, 50, 1453-1459.
- [37] C. Liu, Y. Xu, S. Liao, D. Yu, Y. Zhao, Y. Fan, *J. Membr. Sci.* **1997**, 137, 139-144.
- [38] J. Sheridan, *J. Chem. Soc.* **1945**, 470-476.
- [39] J. Sheridan, *J. Chem. Soc.* **1945**, 133-142.
- [40] G. C. Bond, J. Sheridan, *Trans. Faraday Soc.* **1952**, 48, 651-658.
- [41] R. S. Mann, S. C. Naik, *Can. J. Chem.* **1967**, 45, 1023-1030.

- 
- [42] R. S. Mann, K. C. Khulbe, *Can. J. Chem.* **1967**, *45*, 2755-2760.
- [43] R. S. Mann, K. C. Khulbe, *Can. J. Chem.* **1968**, *46*, 623-633.
- [44] R. S. Mann, K. C. Khulbe, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 215-221.
- [45] S. D. Jackson, G. Kelly, *J. Mol. Catal.* **1994**, *87*, 275-285.
- [46] S. D. Jackson, N. J. Casey, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1995**, *91*, 3269-3274.
- [47] A. N. R. Bos, K. R. Westerterp, *Chem. Eng. Process.* **1993**, *32*, 1-7.
- [48] A. O. Ibhadon, K. S. K., *J. Chem. Eng. Process Technol.* **2018**, *9*.
- [49] E. F. Gallei, M. Hesse, E. Schwab, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**.
- [50] R. Chinchilla, C. Nájera, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 1783-1826.
- [51] V. N. Morris, L. H. Ryerson, *J. Phys. Chem.* **1927**, *31*, 1332-1337.
- [52] P. Sabatier, in *Nobel Lectures, Chemistry 1901-1921*, Elsevier Publishing Company, **1966**.
- [53] Paul Sabatier – Facts.  
<https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1912/sabatier/facts/> (abgerufen am 07.08.2019).
- [54] A. McCue, J. Anderson, *Front. Chem. Sci. Eng.* **2015**, *9*, 142-153.
- [55] M. Takht Ravanchi, S. Sahebdehfar, S. Komeili, *Rev. Chem. Eng.* **2018**, *34*, 215.
- [56] A. Borodziński, G. C. Bond, *Catal. Rev.* **2006**, *48*, 91-144.
- [57] A. Borodziński, G. C. Bond, *Catal. Rev.* **2008**, *50*, 379-469.
- [58] J. B. Conn, G. B. Kistiakowsky, E. A. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 1868-1876.
- [59] C. Godínez, A. L. Cabanes, G. Villora, *Can. J. Chem. Eng.* **1996**, *74*, 84-93.
- [60] A. Sarkany, Z. Zsoldos, G. Stefler, J. W. Hightower, L. Gucci, *J. Catal.* **1995**, *157*, 179-189.
- [61] N. López, C. Vargas-Fuentes, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1379-1391.
- [62] B. Wang, G. F. Froment, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 9860-9867.
- [63] O. Deutschmann, H. Knözinger, K. Kochloefl, T. Turek, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**.
- [64] J. Hagen, in *Industrial Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2006**.
- [65] J. Hagen, in *Technische Katalyse*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, **2008**.
- [66] Y. Q. Zhuang, M. Claeys, E. van Steen, *Appl. Catal. A* **2006**, *301*, 138-142.
- [67] M. Takht Ravanchi, S. Fadaeeraeyeni, M. Rahimi Fard, *Iranian Journal of Chemical Engineering(IJChE)* **2014**, *11*, 42-54.
- [68] H. Zhang, J. Cao, B. Wu, W. Dai, Z. Chen, M. Ma, *RSC Advances* **2016**, *6*, 57174-57182.



- 
- [69] A. V. Neimark, L. I. Kheifets, V. B. Fenelonov, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1981**, *20*, 439-450.
- [70] T. Hass, J. Gaube, *Chem. Eng. Technol.* **1989**, *12*, 45-53.
- [71] J. W. Geus, A. J. van Dillen, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**.
- [72] A. Lekhal, B. J. Glasser, J. G. Khinast, *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 4473-4487.
- [73] F. Pinna, *Catal. Today* **1998**, *41*, 129-137.
- [74] R. W. Maatman, C. D. Prater, *Ind. Eng. Chem.* **1957**, *49*, 253-257.
- [75] T. Kitamura, K. Takeuchi, J. Yazaki, Y. Satou, M. Sugeta, DE69720235 (T2), **2004**.
- [76] K. Flick, C. Herion, H.-M. Allmann, DE19535402 (A1), **1997**.
- [77] A. Frenzel, M. Hesse, A. Ansmann, E. Schwab, EP1242181 (B1), **2006**.
- [78] M. M. Johnson, D. W. Walker, G. P. Nowck, US4404124 (A), **1983**.
- [79] R. Krabetz, H. Engelbach, P. Palm, H. Spahn, W. Herrmann, EP0015569 (A1), **1980**.
- [80] A. Hagemeyer, G. Mestl, P. Scheck, S. Ungar, DE102007025442 (A1), **2008**.
- [81] J. Zaman, A. Chakma, *J. Membr. Sci.* **1994**, *92*, 1-28.
- [82] J. Coronas, J. Santamaría, *Catal. Today* **1999**, *51*, 377-389.
- [83] A. Julbe, D. Farrusseng, C. Guizard, *J. Membr. Sci.* **2001**, *181*, 3-20.
- [84] R. Dittmeyer, J. Caro, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**.
- [85] L. Tröger, H. Hünnefeld, S. Nunes, M. Oehring, D. Fritsch, *Z. Phys. D* **1997**, *40*, 81-83.
- [86] I. F. J. Vankelecom, K. A. L. Vercruysse, P. E. Neys, D. W. A. Tas, K. B. M. Janssen, P.-P. Knops-Gerrits, P. A. Jacobs, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 125-132.
- [87] A. Beyer, R. Schomäcker, K.-H. Reichert, *Colloid Polym. Sci.* **2003**, *281*, 862-868.
- [88] U. Mähr, H. Purnama, E. Kempin, R. Schomäcker, K.-H. Reichert, *J. Membr. Sci.* **2000**, *171*, 285-291.
- [89] L. Gröschel, R. Haidar, A. Beyer, H. Cölfen, B. Frank, R. Schomäcker, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 9064-9070.
- [90] J. Hagen, in *Technische Katalyse*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, **2008**.
- [91] J. A. Moulijn, A. E. van Diepen, F. Kapteijn, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**.
- [92] C. H. Bartholomew, *Appl. Catal. A* **2001**, *212*, 17-60.
- [93] A. Sárkány, A. H. Weiss, T. Szilágyi, P. Sándor, L. Guzzi, *Appl. Catal.* **1984**, *12*, 373-379.
- [94] A. Sárkány, L. Guzzi, A. H. Weiss, *Appl. Catal.* **1984**, *10*, 369-388.
- [95] S. Asplund, *J. Catal.* **1996**, *158*, 267-278.



- 
- [96] J. Zhang, Z. Sui, Y.-A. Zhu, D. Chen, X. Zhou, W. Yuan, *Chem. Eng. Technol.* **2016**, 39, 865-873.
- [97] A. Pachulski, R. Schödel, P. Claus, *Appl. Catal. A* **2011**, 400, 14-24.
- [98] J. T. Wehrli, D. J. Thomas, M. S. Wainwright, D. L. Trimm, N. W. Cant, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Eds. H. B. Calvin, B. B. John, Elsevier, **1991**.
- [99] J. T. Wehrli, D. J. Thomas, M. S. Wainwright, D. L. Trimm, N. W. Cant, *Appl. Catal.* **1990**, 66, 199-208.
- [100] A. J. McCue, A. Gibson, J. A. Anderson, *Chem. Eng. J.* **2016**, 285, 384-391.
- [101] B. Bridier, N. López, J. Pérez-Ramírez, *J. Catal.* **2010**, 269, 80-92.
- [102] I. Y. Ahn, J. H. Lee, S. K. Kim, S. H. Moon, *Appl. Catal. A* **2009**, 360, 38-42.
- [103] I. Y. Ahn, J. H. Lee, S. S. Kum, S. H. Moon, *Catal. Today* **2007**, 123, 151-157.
- [104] M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Ing. Tech.* **2014**, 86, 1925-1932.
- [105] A. Pachulski, Dissertation (PhD), TU Darmstadt, **2009**.
- [106] ABB Asea Brown Boveri Ltd, *Industrial IT for Acetylene/MAPD Hydrogenation*. **2003**.
- [107] P. C. Haehn, US4701190 (A), **1986**.
- [108] P. C. Haehn, EP0224748, **1986**.
- [109] K. Buckl, A. Meiswinkel, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2012**.
- [110] J. M. Lee, J. Palgunadi, J. H. Kim, S. Jung, Y.-s. Choi, M. Cheong, H. S. Kim, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 1812-1816.
- [111] C. F. Van Egmond, US7402720 (B2), **2008**.
- [112] C. F. Van Egmond, US6864401 (B2), **2005**.
- [113] M. P. Kaminsky, S. Pei, R. A. Wilsak, R. C. Whittaker, US6124517 (A), **2000**.
- [114] J. Keijsper, P. Arnoldy, M. J. Doyle, E. Drent, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas* **1996**, 115, 248-255.
- [115] K. Nagai, *Appl. Catal. A* **2001**, 221, 367-377.
- [116] K. P. C. Vollhardt, N. E. Schore, *Organische Chemie*. Wiley, **2005**.
- [117] L. Hintermann, A. Labonne, *Synthesis* **2007**, 2007, 1121-1150.
- [118] C. Bruneau, M. Neveux-Duflos, P. H. Dixneuf, *Green Chem.* **1999**, 1, 183-185.
- [119] G. W. Meindersma, M. Maase, A. B. De Haan, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [120] J. P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.* **2011**, 111, 3508-3576.
- [121] V. I. Pârvulescu, C. Hardacre, *Chem. Rev.* **2007**, 107, 2615-2665.
- [122] D. Zhao, Y. Liao, Z. Zhang, *Clean: Soil, Air, Water* **2007**, 35, 42-48.

- 
- [123] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*. Second Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2007**.
- [124] R. Fehrmann, A. Riisager, M. Haumann, *Supported Ionic Liquids - Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2014**.
- [125] Z. Lei, B. Chen, Y.-M. Koo, D. R. MacFarlane, *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 6633-6635.
- [126] T. Welton, in *Supported Ionic Liquids*, Eds. R. Fehrmann, A. Riisager, M. Haumann, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2014**.
- [127] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123-150.
- [128] K. E. Johnson, *Electrochem. Soc. Interface* **2007**, *16*, 38-41.
- [129] P. Walden, in *Bulletin de l'Académie impériale des sciences*, **1914**.
- [130] J. S. Wilkes, *Green Chem.* **2002**, *4*, 73-80.
- [131] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965-967.
- [132] R. Giernoth, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2896-2901.
- [133] K. R. Seddon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, *68*, 351-356.
- [134] L. A. Blanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, J. F. Brennecke, *Nature* **1999**, *399*, 28-29.
- [135] J. E. Bara, T. K. Carlisle, C. J. Gabriel, D. Camper, A. Finotello, D. L. Gin, R. D. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 2739-2751.
- [136] M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* **2006**, *439*, 831-834.
- [137] M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stepniak, *Electrochim. Acta* **2006**, *51*, 5567-5580.
- [138] D. D. Patel, J.-M. Lee, *Chem. Rec.* **2012**, *12*, 329-355.
- [139] M. Maase, in *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2008**.
- [140] T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071-2084.
- [141] M. J. Earle, K. R. Seddon, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 1391-1398.
- [142] M. J. Earle, in *Ionic Liquids*, American Chemical Society, **2002**.
- [143] J. S. Wilkes, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *214*, 11-17.
- [144] T. Welton, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2459-2477.
- [145] H.-P. Steinrück, P. Wasserscheid, *Catal. Lett.* **2015**, *145*, 380-397.
- [146] Z. Qureshi, K. Deshmukh, B. Bhanage, *Clean Technol. Environ. Policy* **2013**, 1-27.
- [147] T. Mangartz, W. Korth, C. Kern, A. Jess, *Selective hydrogenation of 1,3-butadiene from crude C4 cracker stream with a Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer (SCILL) - DSC and solubility study*. DGMK Tagungsbericht, **2013**.
- [148] T. Mangartz, L. Hacker, W. Korth, C. Kern, A. Jess, *Eur. Oil Gas Mag.* **2014**, *40*, 84-90.
- [149] T. Barth, W. Korth, A. Jess, *Chem. Eng. Technol.* **2017**, *40*, 395-404.
- [150] A. Jess, C. Kern, W. Korth, *Oil Gas-European Magazine* **2012**, *38*, 38-45.

- 
- [151] A. Jess, W. Korth, B. J. M. Etzold, DE102006019460 (A1), **2007**.
- [152] U. Kernchen, B. Etzold, W. Korth, A. Jess, *Chem. Ing. Tech.* **2007**, 79, 807-819.
- [153] J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, P. Claus, *Chem. Commun.* **2008**, 4058-4060.
- [154] J. Arras, D. Ruppert, P. Claus, *Appl. Catal. A* **2009**, 371, 73-77.
- [155] J. Arras, M. Steffan, P. Claus, *VDI-Berichte* **2008**, 2039, 109-114.
- [156] P. Claus, J. Arras, D. Ruppert, *Chem. Ing. Tech.* **2009**, 81, 2007-2011.
- [157] M. Steffan, M. Lucas, A. Brandner, M. Wollny, N. Oldenburg, P. Claus, *Chem. Eng. Technol.* **2007**, 30, 481-486.
- [158] N. Wörz, J. Arras, P. Claus, *Appl. Catal. A* **2011**, 391, 319-324.
- [159] J. Malter, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2016**.
- [160] J. Plößer, M. Lucas, P. Claus, *Current Topics in Catalysis* **2016**, 12, 75-80.
- [161] T. Barth, Dissertation, Universität Bayreuth, **2016**.
- [162] R. Knapp, A. Jentys, J. A. Lercher, *Green Chem.* **2009**, 11, 656-661.
- [163] J. Arras, E. Paki, C. Roth, J. Radnik, M. Lucas, P. Claus, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114, 10520-10526.
- [164] J. L. Anthony, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 7315-7320.
- [165] J. L. Anthony, J. L. Anderson, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 6366-6374.
- [166] J. L. Anderson, J. K. Dixon, J. F. Brennecke, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1208-1216.
- [167] D. Camper, P. Scovazzo, C. Koval, R. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 3049-3054.
- [168] C. A. Ohlin, P. J. Dyson, G. Laurenczy, *Chem. Commun.* **2004**, 1070-1071.
- [169] J. Kumełan, Á. P.-S. Kamps, D. Tuma, G. Maurer, *Fluid Phase Equilib.* **2005**, 228-229, 207-211.
- [170] J. Jacquemin, M. F. Costa Gomes, P. Husson, V. Majer, *J. Chem. Thermodyn.* **2006**, 38, 490-502.
- [171] J. Palgunadi, H. S. Kim, J. M. Lee, S. Jung, *Chem. Eng. Process.* **2010**, 49, 192-198.
- [172] S. Raeissi, L. J. Florusse, C. J. Peters, *J. Chem. Eng. Data* **2011**, 56, 1105-1107.
- [173] Z. Lei, C. Dai, B. Chen, *Chem. Rev.* **2014**, 114, 1289-1326.
- [174] Y.-F. Hu, Z.-C. Liu, C.-M. Xu, X.-M. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 3802-3823.
- [175] A. Kazakov, J. W. Magee, R. D. Chirico, E. Paulechka, V. Diky, C. D. Muzny, K. Kroenlein, M. Frenkel, NIST Standard Reference Database 147: NIST Ionic Liquids Database - (ILThermo), Version 2.0. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899.
- [176] P. J. Dyson, T. J. Geldbach, in *Metal Catalysed Reactions in Ionic Liquids*, Eds. P. Dyson, G. Tilmann, Springer Netherlands, **2005**.

- 
- [177] P. J. Dyson, T. J. Geldbach, in *Metal Catalysed Reactions in Ionic Liquids*, Eds. P. Dyson, G. Tilmann, Springer Netherlands, **2005**.
- [178] D. Morgan, L. Ferguson, P. Scovazzo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 4815-4823.
- [179] R. Condemarin, P. Scovazzo, *Chem. Eng. J.* **2009**, *147*, 51-57.
- [180] L. Ferguson, P. Scovazzo, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 1369-1374.
- [181] D. Camper, C. Becker, C. Koval, R. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 445-450.
- [182] S. S. Moganty, R. E. Baltus, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 9370-9376.
- [183] Y. Hou, R. E. Baltus, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46*, 8166-8175.
- [184] M. B. Shiflett, A. Yokozeki, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 4453-4464.
- [185] S. H. Barghi, T. T. Tsotsis, M. Sahimi, *Int. J. Hydrogen Energy* **2015**, *40*, 8713-8720.
- [186] K. Kortenbruck, B. Pohrer, E. Schluecker, F. Friedel, I. Ivanovic-Burmazovic, *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *47*, 76-80.
- [187] M. Janetzko, Diplomarbeit, TU Darmstadt, **2009**.
- [188] C. A. Nieto de Castro, E. Langa, A. L. Morais, M. L. M. Lopes, M. J. V. Lourenço, F. J. V. Santos, M. S. C. S. Santos, J. N. Canongia Lopes, H. I. M. Veiga, M. Macatrão, J. M. S. S. Esperança, C. S. Marques, L. P. N. Rebelo, C. A. M. Afonso, *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *294*, 157-179.
- [189] J. Crank, *The mathematics of diffusion / by J. Crank*. Clarendon Press, Oxford [England], **1975**.
- [190] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309-319.
- [191] J. M. Berty, *Chem. Eng. Prog.* **1974**, *70*, 78-85.
- [192] J. M. Berty, *Catal. Rev.* **1979**, *20*, 75-96.
- [193] S. Werner, Diplomarbeit, Friedrich-Alexander Universität Erlangen-Nürnberg, **2007**.
- [194] S. Kokolakis, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2018**.
- [195] M. Kuhn, Dissertation, Technische Universität Darmstadt, **2016**.
- [196] D. Götz, M. Kuhn, P. Claus, *Chem. Eng. Res. Des.* **2015**, *94*, 594-604.
- [197] M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Eng. Technol.* **2015**, *38*, 61-67.
- [198] J. C. Sternberg, W. S. Gallaway, D. T. L. Jones, *The mechanism of response of flame ionization detectors*. Academic Press, New York, NY, **1962**.
- [199] J. T. Scanlon, D. E. Willis, *J. Chromatogr. Sci.* **1985**, *23*, 333-340.
- [200] K. R. J. Lovelock, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5071-5089.
- [201] J. Jacquemin, P. Husson, V. Majer, M. Costa Gomes, *J. Solution Chem.* **2007**, *36*, 967-979.
- [202] M. Gonzalez-Miquel, J. Bedia, J. Palomar, F. Rodriguez, *J. Chem. Eng. Data* **2014**, *59*, 212-217.

- 
- [203] D. Tomida, S. Kenmochi, K. Qiao, Q. X. Bao, C. Yokoyama, *Fluid Phase Equilib.* **2011**, 307, 185-189.
- [204] J. N. A. Canongia Lopes, A. A. H. Pádua, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 3330-3335.
- [205] M. Tariq, P. J. Carvalho, J. A. P. Coutinho, I. M. Marrucho, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, *Fluid Phase Equilib.* **2011**, 301, 22-32.
- [206] P. J. Dyson, G. Laurenczy, C. Andre Ohlin, J. Vallance, T. Welton, *Chem. Commun.* **2003**, 2418-2419.
- [207] S. Raeissi, C. J. Peters, *AIChE J.* **2012**, 58, 3553-3559.
- [208] J. Kumelan, D. Tuma, A. P. S. Kamps, G. Maurer, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, 55, 165-172.
- [209] J. N. Canongia Lopes, M. F. Costa Gomes, A. A. H. Pádua, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 16816-16818.
- [210] A. A. H. Pádua, M. F. Costa Gomes, J. N. A. Canongia Lopes, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1087-1096.
- [211] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 6103-6110.
- [212] E. D. Snijder, M. J. M. te Riele, G. F. Versteeg, W. P. M. van Swaaij, *J. Chem. Eng. Data* **1995**, 40, 37-39.
- [213] E. Wilhelm, R. Battino, *Chem. Rev.* **1973**, 73, 1-9.
- [214] D. M. Himmelblau, *Chem. Rev.* **1964**, 64, 527-550.
- [215] P. Scovazzo, D. Camper, J. Kieft, J. Poshusta, C. Koval, R. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 6855-6860.
- [216] A. Akgerman, J. L. Gainer, *J. Chem. Eng. Data* **1972**, 17, 372-377.
- [217] R. J. Littel, G. F. Versteeg, W. P. M. Van Swaaij, *J. Chem. Eng. Data* **1992**, 37, 42-45.
- [218] J. Jacquemin, P. Husson, V. Majer, M. F. C. Gomes, *Fluid Phase Equilib.* **2006**, 240, 87-95.
- [219] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. O'Connell, *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill Professional, New York, **2000**.
- [220] M. Haumann, A. Schönweiz, H. Breitzke, G. Buntkowsky, S. Werner, N. Szesni, *Chem. Eng. Technol.* **2012**, 35, 1421-1426.
- [221] F. Heym, C. Kern, J. Thiessen, A. Jess, in *Supported Ionic Liquids*, Eds. R. Fehrmann, A. Riisager, M. Haumann, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2014**.
- [222] A. Kaftan, A. Schönweiz, I. Nikiforidis, W. Hieringer, K. M. Dyballa, R. Franke, A. Görling, J. Libuda, P. Wasserscheid, M. Laurin, M. Haumann, *J. Catal.* **2015**, 321, 32-38.

- 
- [223] A. Schönweiz, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, **2014**.
- [224] T. Herrmann, Dissertation, TU Darmstadt, **2014**.
- [225] M. F. Friedrich, S. Kokolakis, M. Lucas, P. Claus, *J. Chem. Eng. Data* **2016**, *61*, 1616-1624.
- [226] N. J. Ossipoff, N. W. Cant, *J. Catal.* **1994**, *148*, 125-133.
- [227] M. Kuhn, M. Lucas, P. Claus, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2015**, *54*, 6683-6691.
- [228] D. Lennon, D. R. Kennedy, G. Webb, S. D. Jackson, in *Studies in Surface Science and Catalysis*, Eds. B. Delmon, G. F. Froment, Elsevier, **1999**.
- [229] P. Wasserscheid, in *Supported Ionic Liquids*, Eds. R. Fehrmann, A. Riisager, M. Haumann, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2014**.

---

## 8. Anhang

---

### 8.1. Abkürzungsverzeichnis

#### Abkürzungen

[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	1-Butyl-3-Methylimidazoliumtetrafluorborat
[BMIM][DCA]	1-Butyl-3-methylimidazolium-dicyanamid
[BMIM][n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> OSO <sub>3</sub> ]	1-Butyl-3-methylimidazolium-n-octylsulfat
[BMIM][NTf <sub>2</sub> ]	1-Butyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	1-Butyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat
[C <sub>n</sub> MIM][NTf <sub>2</sub> ]	1-Alkyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
[C <sub>n</sub> MIM][PF <sub>6</sub> ]	1-Alkyl-3-methylimidazolium-hexafluorophosphat
[DMIM][DMP]	1,3-Dimethylimidazoliumdimethylphosphat
[DMIM][MeHPO <sub>3</sub> ]	Dimethylimidazoliumdimethylphosphonat
[EMIM][NTf <sub>2</sub> ]	1-Ethyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
[EtNH <sub>3</sub> ][NO <sub>3</sub> ]	Ethylammoniumnitrat
[HMIM][NTf <sub>2</sub> ]	1-Hexyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
[OMA][NTf <sub>2</sub> ]	Trioctylmethylammonium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
[OMIM][NTf <sub>2</sub> ]	1-Octyl-3-methylimidazolium-bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
Ag	Silber
Al <sub>2</sub> Cl <sub>7</sub>	Dialuminiumheptachlorid
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumoxid
AlCl <sub>4</sub>	Tetrachloroaluminat
Au	Gold
Ba	Barium
BdiMIm	1-Butyl-2,3-dimethyl-imidazolium-trifluoromethansulfonat
BET-Modell	benannt nach den Entwicklern: Brunauer, Emmett, Teller
Bi	Bismut
C	Kohlenstoff
C2	Kohlenstoffverbindung mit zwei Kohlenstoffatomen
C3	Kohlenstoffverbindung mit drei Kohlenstoffatomen
C4	Kohlenstoffverbindung mit vier Kohlenstoffatomen
Ca	Calcium
Cd	Cadmium
Co	Cobalt
Cu	Kupfer

DME	Dimethylether
ECN	Effective carbon number
Fe	Eisen
FID	Flammenionisationsdetektor
Ga	Gallium
GC	Gaschromatograph
H <sub>2</sub>	Wasserstoffmolekül
He	Helium
Hg	Quecksilber
ICP-OES	<i>Inductively coupled plasma</i> – optical emission spectrometry
IL	Ionische Flüssigkeit ( <i>ionic liquid</i> )
Ir	Iridium
IR-Spektroskopie	Infrarot-Spektroskopie
K	Kalium
LPG	<i>Liquefied Petroleum Gas</i> , (Flüssiggas)
MA	Methylacetylen (andere Bezeichnung für Propin)
MAPD	Methylacetylen-Propadien-Gemisch
MD	Molekulardynamik
Mg	Magnesium
MgCl <sub>2</sub>	Magnesiumchlorid
MgO	Magnesiumoxid
MMA	Methylmethacrylat
MtP-Prozess	Methanol-zu-Propylen-Prozess
Na	Natrium
Ni	Nickel
NIST	National Institute of Standards and Technology
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
OCT	Olefin Conversion Technology
Pd	Palladium
Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd auf Aluminiumoxid (geträgerter Katalysator)
Pd/SiO <sub>2</sub>	Pd auf Siliziumoxid (geträgerter Katalysator)
PID-Parameter	proportional-integral-derivative Parameter
PILs	polyionische Flüssigkeiten
Pt	Platin
Rh	Rhodium



RT	Raumtemperatur
RTILs	<i>room temperature ionic liquids</i>
SCILL	<i>Solid Catalyst with Ionic Liquid Layer</i>
SILMs	geträgerte IL-Membranen
SILP	<i>supported ionic liquid phase</i>
Sn	Zinn
Ti	Titan
TiCl <sub>4</sub>	Titantetrachlorid
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
TSILs	<i>task-specific ionic liquids</i>
VOCs	<i>volatile organic compounds</i> (leichtflüchtige organische Verbindungen)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRF	Röntgenfluoreszenz
Zn	Zink
ZSM-5	„Zeolite Socony Mobil–5“ (ein Alumosilicat-Zeolith)

### Physikalische Größen

$A_{\text{BET}}$	spezifische Oberfläche	[m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]
$c_s$	Konzentration der reagierenden Komponente an der äußeren Katalysatoroberfläche	[mol/L]
$D_{\text{eff}}$	effektiver Diffusionskoeffizient für die reagierende Komponente	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$D_{\text{gas}}$	Diffusionskoeffizient eines Gases	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$E_a$	Aktivierungsenergie	[kJ mol <sup>-1</sup> ]
$H_{\text{gas}}$	Henry-Konstante eines Gases	[Pa]
$k_s$	Geschwindigkeitskonstante an der Katalysatoroberfläche	
$L$	Tiefe der IL in der Probenkammer	[m]
$m$	Masse	[kg]
$MW_{\text{IL}}$	Molekulargewicht der IL	[g mol <sup>-1</sup> ]
$MW_{\text{IL}}$	Molare Masse der IL	[g mol <sup>-1</sup> ]
$p$	Gesamtdruck in der Gasphase	[bar]
$p(t)$	Druckverlauf in Abhängigkeit der Zeit	[bar]
$p_0$	Anfangsdruck in der Gasphase	[bar]
$R$	Gaskonstante	8,31434 m <sup>3</sup> Pa mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
$r_{\text{eff}}$	effektive Reaktionsgeschwindigkeit	
$r_s$	Reaktionsgeschwindigkeit an der Katalysatoroberfläche	

$s_{IL}$	Schichtdicke	[nm]
$T$	Temperatur	[K] oder [°C]
$t$	Zeit	[s]
$V_{gas}$	Gasvolumen	[cm <sup>3</sup> ]
$V_{IL}$	Volumen der IL	[cm <sup>3</sup> ]
$\alpha$	Porenfüllgrad	
$\Delta p$	Druckunterschied	[bar]
$\eta_{IL}$	Viskosität der IL	[cP], [mPa·s]
$\rho_{IL}$	Dichte der IL	[g/cm <sup>3</sup> ]
$\Phi$	Thielemodul	
$\varepsilon$	Beladung	[g <sub>IL</sub> /g <sub>Katalysator</sub> ]

## 8.2. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Vereinfachtes Reaktionsschema der Propinhydrierung.....	1
Abbildung 2: Schematische Darstellung des SCILL-Konzepts (in Anlehnung an <sup>[9]</sup> ).....	3
Abbildung 3: Erdgas und Erdöl sind auch heute noch die hauptsächlichen Quellen zur Erzeugung von Olefinen und Aromaten. <sup>[12]</sup> .....	4
Abbildung 4: Schematische Darstellung eines Steamcrackers mit nachgeschalteter Aufarbeitung des Spaltgases. <sup>[13]</sup> .....	5
Abbildung 5: Veränderung der Produktionsrouten für Propen in den letzten Jahren (Zahlen für 2016 stellten zum Zeitpunkt der Veröffentlichung Vorhersagen dar). <sup>[14]</sup> .....	7
Abbildung 6: Etablierte und alternative „On-Purpose“-Routen zur Synthese von Propen. <sup>[10]</sup> ....	8
Abbildung 7: Dehydrierung von Propan zu Propen. ....	8
Abbildung 8: MtP-Prozess der Firma <i>Lurgi</i> . <sup>[16]</sup> .....	9
Abbildung 9: Metathesereaktion von Ethen und 2-Buten zu Propen.....	10
Abbildung 10: Metathesemechanismus am Beispiel von Ethen und 2-Buten. <sup>[18]</sup> .....	10
Abbildung 11: Prozess der Firma <i>Exelus</i> zur Herstellung von Bio-Naphtha. <sup>[20]</sup> .....	11
Abbildung 12: Wichtige industrielle Produkte aus Propen. <sup>[24]</sup> .....	13
Abbildung 13: Weltweite Verarbeitung von Propen zu Produkten in 2017. <sup>[11]</sup> .....	13
Abbildung 14: Fließbild einer Anlage zur Aufarbeitung des C3-Stroms aus dem Steamcracker. <sup>[14]</sup> a) Depropanizer, b) C3 Hydrierung, c) Oligomerwäsche, d) C3 Stripper, e) C3 Splitter. ....	16
Abbildung 15: Reaktionsnetzwerk der Selektivhydrierung von Propin, bestehend aus Folgehydrierung und parallel ablaufender Bildung von oligomeren Kohlenwasserstoffen C6 und höhere Homologe.....	17

Abbildung 16: Mittels IR-Spektroskopie nachgewiesene Adsorptionen von Propin an Palladium. <sup>[46, 48]</sup> .....	19
Abbildung 17: Schematische Darstellung der Verteilung eines Aktivmetalls (grau) auf einem Trägermaterial (weiß). Querschnitte durch kugelförmige Pellets von a) <i>egg-shell</i> -Katalysator, b) <i>egg-yolk</i> -Katalysator, c) <i>egg-white</i> -Katalysator, d) durchgetränkter Katalysator. <sup>[69]</sup> .....	23
Abbildung 18: Vergleich der katalytischen Performance eines Membrankatalysators mit kommerziellen Pd-Katalysatoren in der Selektivhydrierung von Propin. <sup>[89]</sup> Die absolute Menge Pd (2,7 mg) sowie Verweilzeit von 4 Sekunden und Temperatur von 298 K wurde einheitlich gewählt. ....	26
Abbildung 19: Darstellung der wichtigsten Desaktivierungsvorgänge bei heterogenen Katalysatoren. <sup>[91]</sup> .....	27
Abbildung 20: Der „ <i>Propyne Recovery Process</i> “ nach einem Konzept von <i>Linde</i> und <i>Shell</i> . <sup>[109]</sup> .	30
Abbildung 21: Anzahl der Publikationen zu den Begriffen „ <i>ionic liquid</i> “ (Scifinder Suche, Stand September 2019).....	33
Abbildung 22: Typische Kationen in ILs. <sup>[120]</sup> .....	35
Abbildung 23: Typische Anionen in ILs. <sup>[120]</sup> .....	35
Abbildung 24: Anwendungsfelder für ILs. <sup>[127]</sup> .....	38
Abbildung 25: Schematische Darstellung des SCILL-Konzepts am Beispiel der Propinnhydrierung. ....	39
Abbildung 26: Schematischer Aufbau der „ <i>lag-time</i> “-Apparatur zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten in ILs. <sup>[179]</sup> .....	43
Abbildung 27: Schematischer Aufbau der Apparatur zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten nach der „ <i>transient thin-liquid-film</i> “-Methode. <sup>[183]</sup> .....	45
Abbildung 28: Schematischer Aufbau der Apparatur zur Bestimmung von Diffusionskoeffizienten nach der „ <i>transient thin-liquid-film</i> “-Methode in Anlehnung an <i>Hou</i> und <i>Baltus</i> . <sup>[183]</sup> .....	48
Abbildung 29: Schematischer Aufbau der Apparatur zur gleichzeitigen Bestimmung von Diffusionskoeffizienten und Löslichkeiten von Gasen in ILs mittels Differenzdruckmessung. ....	49
Abbildung 30: Apparatur mit rotierendem Glaskolben und Sprühvorrichtung für die Präparation von SCILL-Katalysatoren. ....	51
Abbildung 31: Anlagenfließbild des BERTY-Reaktors zur selektiven Gasphasenhydrierung von Propin. ....	53
Abbildung 32: Foto des in dieser Arbeit eingesetzten BERTY-Reaktors.....	54

Abbildung 33: Längsschnitt durch den BERTY-Reaktor. 1 Zulauf, 2 Reaktorbecher, 3 Katalysatorkorb, 4 Turbinenrad, 5 Ablauf mit Thermoelement. (Abbildung aus <sup>[193]</sup> ).....	55
Abbildung 34: Foto der einzelnen Katalysatorkorbbauteile. <sup>[194]</sup> .....	56
Abbildung 35: Schematischer Aufbau des Katalysatorkorbs. 1) Gehäuse mit Stiften zur Positionierung, 2) Fixiereinschraubung, 3) Thermoelement, 4) Edelstahlnetze, 5) Katalysatorschüttung, 6) Ringe des Innenzylinders. <sup>[194]</sup> .....	56
Abbildung 36: Anlagenfließbild des Advanced TEMKIN-Reaktors (Abbildung in Anlehnung an <sup>[104, 197]</sup> ). .....	60
Abbildung 37: a) Reaktormodul mit angebrachten Reaktorköpfen, eingeschobenen Halbzylindern und Thermoelementen, b) aufgeschnittener Reaktorblock mit allen Modulen, c) Aufsicht eines Halbzylinders mit Pellets und bzw. Querschnitt zweier verbundener Halbzylinder (Abbildung entnommen aus <sup>[195]</sup> ). .....	61
Abbildung 38: Graphische Darstellung des Temperaturprogramms für die Versuche im BERTY-Reaktor. ....	64
Abbildung 39: Henry-Konstante $H$ und Diffusionskoeffizienten $D$ des Systems [BMIM][NTf <sub>2</sub> ] und CO <sub>2</sub> : $D_{\text{experimental}}$ (●), $H_{\text{experimental}}$ (○), $D$ berichtet von Hou (■) <sup>[183]</sup> , $H$ berichtet von Hou (□) <sup>[183]</sup> , $H$ berichtet von Jacquemin et al. (△) <sup>[201]</sup> . ....	68
Abbildung 40: Experimentelle Druckdaten, gemessen mit a) Absolutdruckverfahren und b) Differenzdruckverfahren. Experimentelle Bedingungen: [BMIM][NTf <sub>2</sub> ], $L = 3.8$ mm (a) and 4.5 mm (b), $H_2$ , $p_0 = 1900$ mbar, $T = 303$ K. ....	69
Abbildung 41: Reproduzierbarkeit der Diffusionskoeffizienten $D_{H_2}$ , nach Auswertung experimenteller Daten, die mit a) Absolutdruckverfahren (●) und b) Differenzdruckverfahren (○) gemessen wurden. Mittelwert (---) und Unsicherheitsgrenzen (—), die das 95 %ige Konfidenzniveau darstellen.....	70
Abbildung 42: Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten $D_{H_2}$ für $H_2$ in verschiedenen [NTf <sub>2</sub> ]-basierten ILs. Das Kation wurde variiert: [EMIM] (▲), [BMIM] (◆), [HMIM] (●), [OMIM] (■). ....	71
Abbildung 43: Diffusionskoeffizienten $D_{H_2}$ (▲) und Henry-Konstanten $H_{H_2}$ (△) von $H_2$ bei 303 K in [EMIM][NTf <sub>2</sub> ], [BMIM][NTf <sub>2</sub> ], [HMIM][NTf <sub>2</sub> ] und [OMIM][NTf <sub>2</sub> ].....	72
Abbildung 44: Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstanten $H_{H_2}$ für $H_2$ in verschiedenen [NTf <sub>2</sub> ]-basierten ILs. Das Kation wurde variiert: [EMIM] (△), [BMIM] (◇), [HMIM] (○), [OMIM] (□). ....	73
Abbildung 45: Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten $D_{\text{gas}}$ für $H_2$ (◆), CO (►) und CO <sub>2</sub> (◄) in [BMIM][NTf <sub>2</sub> ].....	74

Abbildung 46: Arrhenius Auftragung der Diffusionskoeffizienten $D_{\text{gas}}$ von $\text{H}_2$ in [EMIM][NTf <sub>2</sub> ] (▲), [BMIM][NTf <sub>2</sub> ] (◆), [HMIM][NTf <sub>2</sub> ] (●) und [OMIM][NTf <sub>2</sub> ] (■), sowie CO (▶) and CO <sub>2</sub> (◀) in [BMIM][NTf <sub>2</sub> ].	75
Abbildung 47: Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstanten $H_{\text{gas}}$ von $\text{H}_2$ (◇), CO (▷) and CO <sub>2</sub> (◁) in [BMIM][NTf <sub>2</sub> ].	75
Abbildung 48: Vergleich von experimentell gemessenen Diffusionskoeffizienten $D_{\text{H}_2}$ mit vorhergesagten Werten nach der Wilke-Chang-Korrelation (Gleichung (5.1)(5.4)). Der Assoziationsfaktor $\alpha = 197,2$ für die Wilke-Chang-Korrelation wurde mittels Fit an die Daten bestimmt. [EMIM][NTf <sub>2</sub> ] (▲), [BMIM][NTf <sub>2</sub> ] (◆), [HMIM][NTf <sub>2</sub> ] (●) und [OMIM][NTf <sub>2</sub> ] (■).	77
Abbildung 49: Vergleich von experimentell gemessenen Diffusionskoeffizienten $D_{\text{H}_2}$ mit vorhergesagten Werten nach Hou und Baltus (Gleichung (5.2)). Die Parameter $A = 6,7 \cdot 10^5$ , $B = -0,66$ , $C = -0,89$ , $D = 4,8$ , $E = -3,3$ wurden der Originalliteratur entnommen. [EMIM][NTf <sub>2</sub> ] (▲), [BMIM][NTf <sub>2</sub> ] (◆), [HMIM][NTf <sub>2</sub> ] (●) und [OMIM][NTf <sub>2</sub> ] (■).	78
Abbildung 50: Vergleich von experimentell gemessenen Diffusionskoeffizienten $D_{\text{H}_2}$ mit vorhergesagten Werten der Moganty-Korrelationsgleichung (5.3). Die Parameter $A = 1,11122 \cdot 10^{-4}$ , $B = -0,70433$ und $C = -14,18353$ wurden durch Anpassen an eigene experimentelle Daten bestimmt. [EMIM][NTf <sub>2</sub> ] (▲), [BMIM][NTf <sub>2</sub> ] (◆), [HMIM][NTf <sub>2</sub> ] (●), [OMIM][NTf <sub>2</sub> ] (■) und [OMA][NTf <sub>2</sub> ] (*).	79
Abbildung 51: Abhängigkeit der BET-Oberfläche $A_{\text{BET}}$ und der Schichtdicke $s_{\text{IL}}$ vom Porenfüllgrad $\alpha$ für die SCILL-Katalysatoren (vgl. Tabelle 10).	82
Abbildung 52: Schematischer Querschnitt eines Katalysatorformkörpers. Grau dargestellt ist die ca. 200 $\mu\text{m}$ dicke Schale, in der das Palladium angereichert ist. Das weiße Innere besteht v.a. aus dem Trägermaterial $\text{Al}_2\text{O}_3$ .	85
Abbildung 53: REM-Aufnahme des Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -„Katalysator D“.	86
Abbildung 54: REM-Aufnahme des Katalysators SCILL-10 ( $\alpha = 10,5 \%$ [DMIM][MeHPO <sub>3</sub> ] auf „Katalysator D“).	86
Abbildung 55: Elementverteilung mittels REM-XRF entlang des Radius eines Katalysatorpellets. a) „Katalysator D“, b) SCILL-5, c) SCILL-10, d) SCILL-29, e) SCILL-45.	87
Abbildung 56: Konzentrationsverlauf für Phosphor über den Radius des Katalysatorformkörpers für verschiedene Porenfüllgrade. Durchgezogene Linien dienen der Orientierung. Gestrichelte Linien geben den theoretischen Phosphorgehalt bei gleichmäßiger Verteilung der IL wieder.	88

Abbildung 57: XPS-Spektrum von „Katalysator D“.	90
Abbildung 58: XPS-Spektrum von SCILL-1 mit Porenfüllgrad $\alpha = 1\%$ .	91
Abbildung 59: Zuordnung der Signale zu den Protonen von [DMIM][MeHPO <sub>3</sub> ] (untere, orange Kurve) und Spektrum des SCILL-18 Katalysators mit 17,6 % Porenfüllgrad im <sup>1</sup> H-MAS-NMR-Spektrum.	92
Abbildung 60: Einfluss der modifizierten Verweilzeit auf Umsatz und Selektivitäten in der Propinhydrierung mittels verschiedener IL-freier Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren. Exp. Bedingungen: $T = 45\text{ °C}$ , $p = 10\text{ bar(g)}$ und $\text{H}_2/\text{Propin} = 1$ .	94
Abbildung 61: Einfluss des H <sub>2</sub> /Propin-Verhältnisses auf Umsatz und Selektivitäten in der Propinhydrierung mittels verschiedener IL-freier Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren. Exp. Bedingungen: $T = 45\text{ °C}$ , $p = 10\text{ bar(g)}$ und $w/F = 394\text{ g h mol}^{-1}$ bzw. $11\text{ g h mol}^{-1}$ (für 5Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).	95
Abbildung 62: Einfluss des Porenfüllgrads auf Umsatz und Selektivität der Propinhydrierung. Exp. Bedingungen: $w_{\text{cat}}/F_{\text{Propin}}$ von $789\text{ g}_{\text{cat}}\text{ h mol}^{-1}$ , $\text{H}_2/\text{Propin} = 1\text{ (mol/mol)}$ , $T = 45\text{ °C}$ , $p = 10\text{ bar(g)}$ .	97
Abbildung 63: Einfluss der modifizierten Verweilzeit $w_{\text{cat}}/F_{\text{propin}}$ auf Umsatz und Selektivität der Propinhydrierung. Exp. Bedingungen: $\alpha = 5,2\%$ , $\text{H}_2/\text{Propin} = 1\text{ (mol/mol)}$ , $T = 45\text{ °C}$ , $p = 10\text{ bar(g)}$ .	98
Abbildung 64: Umsatz- und Selektivitätsmuster in Abhängigkeit des H <sub>2</sub> /Propin-Verhältnisses bei einem SCILL-5-Katalysator(links) und dem IL-freien Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (rechts). Exp. Bedingungen: $w_{\text{cat}}/F_{\text{propin}} = 789\text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ , $T = 45\text{ °C}$ , $p = 10\text{ bar(g)}$ .	99
Abbildung 65: Einfluss der Reaktionstemperatur auf Umsatz und Selektivität der Propinhydrierung. Exp. Bedingungen: $\alpha = 5,2\%$ , $w_{\text{cat}}/F_{\text{Propin}} = 789\text{ g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ , $\text{H}_2/\text{Propin} = 1\text{ (mol/mol)}$ , $p = 10\text{ bar(g)}$ .	100
Abbildung 66: Einfluss der modifizierten Verweilzeit auf Umsatz und Selektivitäten in der Hydrierung von Propin in einem Propin/Propen-Gemisch für verschieden hoch beladene Pd-SCILL-Katalysatoren. Exp. Bedingungen: $T = 45\text{ °C}$ , $p = 10\text{ bar(g)}$ und $\text{H}_2/\text{Propin} = 1$ .	107
Abbildung 67: Einfluss des H <sub>2</sub> /Propin-Verhältnisses auf Umsatz und Selektivitäten in der Hydrierung von Propin in einem Propin/Propen-Gemisch für verschieden hoch beladene Pd-SCILL-Katalysatoren. Exp. Bedingungen: $T = 45\text{ °C}$ , $p = 10\text{ bar(g)}$ und $w/F = 394\text{ g h mol}^{-1}$ .	108
Abbildung 68: Kenndaten der Katalysatoren C und D. <sup>[105]</sup>	136
Abbildung 69: Kalibrierung des Massendurchflussreglers für Wasserstoff unter Normbedingungen.	137

Abbildung 70: Kalibrierung des Massendurchflussreglers für Argon (Spülgas) unter Normbedingungen. ....	137
Abbildung 71: Kalibrierung des Massendurchflussreglers für Argon (Verdünnen des Zulaufstroms) unter Normbedingungen.....	138
Abbildung 72: Kalibrierung des GC auf Propan.....	138
Abbildung 73: Kalibrierung des GC auf Propen.....	139
Abbildung 74: Kalibrierung des GC auf Propin.....	139
Abbildung 75: Kalibrierung des GC auf Ethan.....	140

### 8.3. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Produktverteilung nach dem Steamcracker in Abhängigkeit von der Rohstoffquelle. <sup>[10]</sup> .....	6
Tabelle 2: Industrielle Anwendungen von ILs. <sup>[139]</sup> .....	37
Tabelle 3: Betriebsparameter des GC für die Versuche im BERTY-Reaktor. ....	63
Tabelle 4: Temperaturprogramm der GC-Methode für die Versuche im BERTY-Reaktor.....	64
Tabelle 5: Betriebsparameter des GC für die Versuche im Advanced TEMKIN-Reaktor.....	65
Tabelle 6: Temperaturprogramm für den online-GC des Advanced TEMKIN-Reaktors. ....	65
Tabelle 7: Ausgewählte dynamische Viskositäten $\eta$ von $[C_nMIM][NTf_2]$ . <sup>[205]</sup> Ils wurden bei Temperaturen bis 333 K am Vakuum getrocknet, was der in dieser Arbeit verwendeten Probenvorbereitung ähnlich ist. IL-Reinheiten betragen 99 %. ....	72
Tabelle 8: Aktivierungsenergien $E_a$ für die Gasdiffusion in ILs, Selbstdiffusion und IL-Viskositäten.....	76
Tabelle 9: Diffusionskoeffizienten $D_{gas}$ and Henry-Konstanten $H_{gas}$ der Gase $CO_2$ , $CO$ and $H_2$ in ausgewählten traditionellen organischen Lösungsmitteln sowie in ILs. ....	76
Tabelle 10: Mittels Stickstoff-Physisorption ermittelte spezifische Oberflächen der frisch hergestellten Katalysatoren $A_{BET,frisch}$ im Vergleich zu Ausbauproben nach der Reaktion $A_{BET,Ausbau}$ . Ebenfalls ist die IL-Schichtdicke nach Gleichung (5.7) aufgelistet. Die SCILL-Katalysatoren wurden durch Sprühimprägnierung von $[DMIM][MeHPO_3]$ auf „Katalysator D“ erhalten, SCILL-OL-5 und SCILL-OL-13 auf Basis von „Katalysator C“. ..	83
Tabelle 11: Nominelle Zusammensetzung der Gasmischung für den Einsatz in der Selektivhydrierung von Propin. ....	92
Tabelle 12: BET-Oberflächen* und IL-Schichtdicken $s_{IL}$ für verschieden hoch beladene SCILL-Katalysatoren sowie den $Pd/Al_2O_3$ . ....	97
Tabelle 13: Umsatzübersicht der Standardeinstellungen nach Modul 1 zu Beginn und am Ende der Versuche. ....	101

Tabelle 14: Massenänderung der Pellets im jeweiligen Modul, die Masse eines Moduls $\approx 1$ g. .....	101
Tabelle 15: Nominelle Zusammensetzung des Propin/Propen-Gasgemischs. ....	106
Tabelle 16: Verwendete ionische Flüssigkeiten und Gase. ....	135
Tabelle 17: Beiträge zur effektiven Kohlenstoffzahl (ECN) in Abhängigkeit von Atom und Bindungsart. <sup>[198-199]</sup> .....	140
Tabelle 18: Responsefaktoren und beispielhafte Retentionszeiten. ....	141
Tabelle 19: Ergebnisse der Validierungsversuche. Henry-Konstante $H$ und Diffusionskoeffizienten $D$ des Systems [BMIM][NTf <sub>2</sub> ] und CO <sub>2</sub> . ....	142
Tabelle 20: Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten $D_{H_2}$ und der Henry- Konstanten $H_{H_2}$ für H <sub>2</sub> in verschiedenen [NTf <sub>2</sub> ]-basierten ILs. ....	143
Tabelle 21: Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten $D_{gas}$ und der Henry- Konstanten $H_{gas}$ . ....	144
Tabelle 22: Einfluss der modifizierten Verweilzeit auf Umsatz und Selektivitäten in der Propinhydrierung mittels verschiedener IL-freier Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren. ....	145
Tabelle 23: Einfluss des H <sub>2</sub> /Propin-Verhältnisses auf Umsatz und Selektivitäten in der Propinhydrierung mittels verschiedener IL-freier Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Katalysatoren. ....	146
Tabelle 24: Einfluss des Porenfüllgrads auf Umsatz und Selektivität der Propinhydrierung. ....	146
Tabelle 25: Einfluss der modifizierten Verweilzeit $w_{cat}/F_{propin}$ auf Umsatz und Selektivität der Propinhydrierung. ....	147
Tabelle 26: Einfluss des H <sub>2</sub> /Propin-Verhältnisses auf Umsatz und Selektivität de SCILL-5- Katalysators und des IL-freien Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	147
Tabelle 27: Einfluss der Reaktionstemperatur auf Umsatz und Selektivität der Propinhydrierung. ....	148
Tabelle 28: Einfluss der modifizierten Verweilzeit auf Umsatz und Selektivitäten in der Hydrierung von Propin in einem Propin/Propen-Gemisch für verschieden hoch beladene Pd-SCILL-Katalysatoren. ....	148
Tabelle 29: Einfluss des H <sub>2</sub> /Propin-Verhältnisses auf Umsatz und Selektivitäten in der Hydrierung von Propin in einem Propin/Propen-Gemisch für verschieden hoch beladene Pd-SCILL-Katalysatoren. ....	149
Tabelle 30: Reaktionstechnische Ergebnisse der Propinhydrierung mit „Katalysator C“ zur Untersuchung auf Desaktivierungsverhalten. Exp. Bedingungen T = 45 °C, p = 10 bar(g), H <sub>2</sub> /Propin = 1:1, w/F = 730 g h mol <sup>-1</sup> . ....	149
Tabelle 31: Reaktionstechnische Ergebnisse der Propinhydrierung mit SCILL-OL-5 zur Untersuchung auf Desaktivierungsverhalten. Exp. Bedingungen T = 45 °C, p = 10 bar(g), H <sub>2</sub> /Propin = 1:1, w/F = 730 g h mol <sup>-1</sup> . ....	150



Tabelle 32: Reaktionstechnische Ergebnisse der Propinhydrierung mit SCILL-OL-13 zur Untersuchung auf Desaktivierungsverhalten. Exp. Bedingungen T = 45 °C, p = 10 bar(g), H<sub>2</sub>/Propin = 1:1, w/F = 730 g h mol<sup>-1</sup>..... 150

#### 8.4. Verwendete Chemikalien

Tabelle 16: Verwendete ionische Flüssigkeiten und Gase.

Name	CAS-Nr.	Hersteller	Reinheit	Wasser- gehalt	Halogen- gehalt
[EMIM][NTf <sub>2</sub> ]	174899-82-2	Aldrich	≥0,98	<0,005	-
[BMIM][NTf <sub>2</sub> ]	174899-83-3	Merck	≥0,98	27*10 <sup>-6</sup>	<5*10 <sup>-6</sup>
[HMIM][NTf <sub>2</sub> ]	382150-50-7	Merck	≥0,99	≤0,01	≤0,001
[OMIM][NTf <sub>2</sub> ]	178631-04-4	Iolitec	≥0,99	66*10 <sup>-6</sup>	<100*10 <sup>-6</sup>
[DMIM][MeHPO <sub>3</sub> ]		Solvionic	>0,98	≤0,01	≤ 0,0003
H <sub>2</sub>	1333-74-0	Air Liquide	0,99999		
CO <sub>2</sub>	124-38-9	Air Liquide	0,99995		
CO	630-08-0	Westfalen	0,9997		
C3-Testgas		Air Liquide	5,04 % Propin N25; 0,964 % Ethan N25; Rest Argon N50		

Eigenschaft	C	D
Zusammensetzung [Ma.-%]		
Pd	0,036	0,036
Ag	0,015	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,64	99,65
SiO <sub>2</sub>	0,17	0,17
CO-Chemisorption		
$n_{CO}$ [ $\mu\text{mol}_{CO} \cdot g_{Kat}^{-1}$ ]	0,09	0,65
$F_{CO}$ [-]	0,08	0,22
$\bar{d}_{Pd,CO}$ [nm]	-	4,2
BET-Oberfläche [ $m^2 \cdot g_{Kat}^{-1}$ ]	12,2	12,2
Porenvolumen [ $ml \cdot g_{Kat}^{-1}$ ]		
gesamt	0,450	0,450
$50\text{ nm} < d_{p0}$	0,391	0,391
$2 < d_{p0} < 50\text{ nm}$	0,056	0,056
$d_{p0} < 2\text{ nm}$	0	0
mittlerer Porenradius $\bar{r}_{p0}$ [nm]	85,8	85,8
Porosität $\varepsilon$ [-]	0,65	0,65
mittlere Breite der aktiven Schicht $\bar{\delta}$ [ $\mu\text{m}$ ]	300	300
Partikelform	Zylinder	Zylinder
Katalysatordurchmesser $d_{Kat}$ [mm]	4,5	4,5
Katalysatorhöhe $h_{Kat}$ [mm]	4,5	4,5
Schüttdichte $\rho_{Kat}$ [ $kg \cdot l^{-1}$ ]	0,85	0,85

Abbildung 68: Kenndaten der Katalysatoren C und D.<sup>[105]</sup>

## 8.5. Kalibrierungen

### 8.5.1. Kalibrierung der Massendurchflussregler (Mass Flow Controller (MFC))

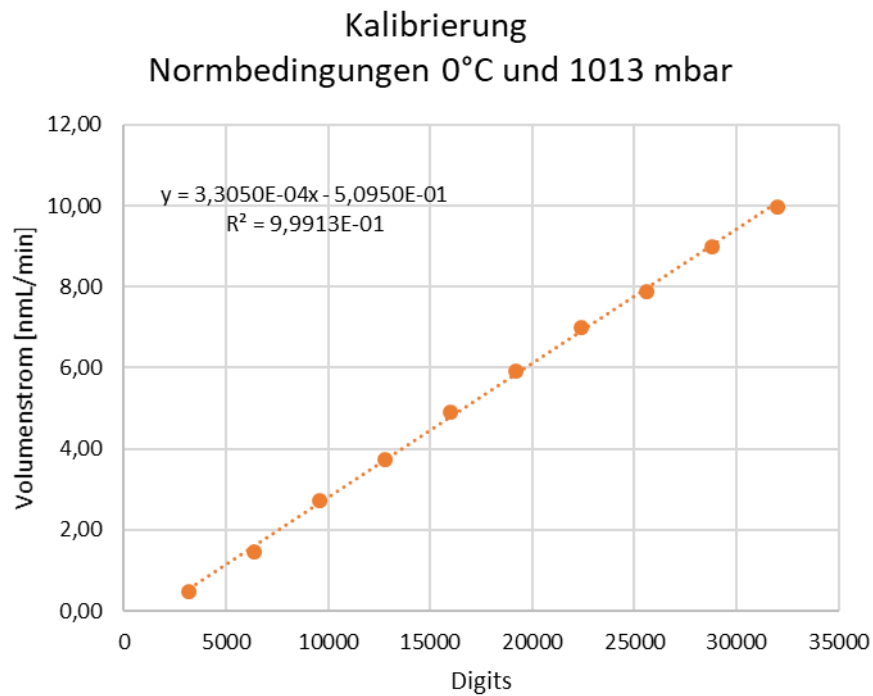


Abbildung 69: Kalibrierung des Massendurchflussreglers für Wasserstoff unter Normbedingungen.

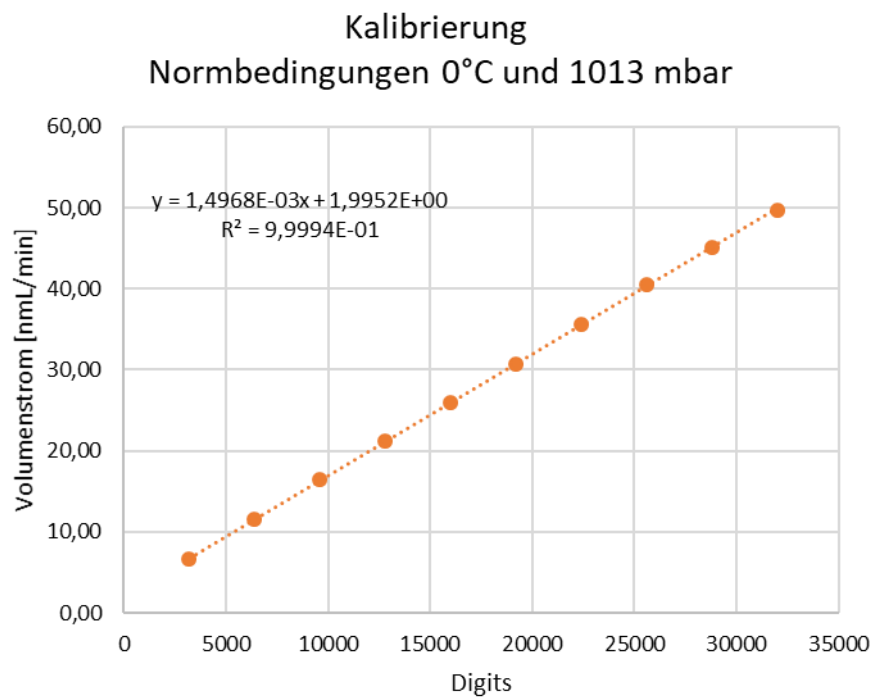


Abbildung 70: Kalibrierung des Massendurchflussreglers für Argon (Spülgas) unter Normbedingungen.

## Kalibrierung Normbedingungen 0°C und 1013 mbar

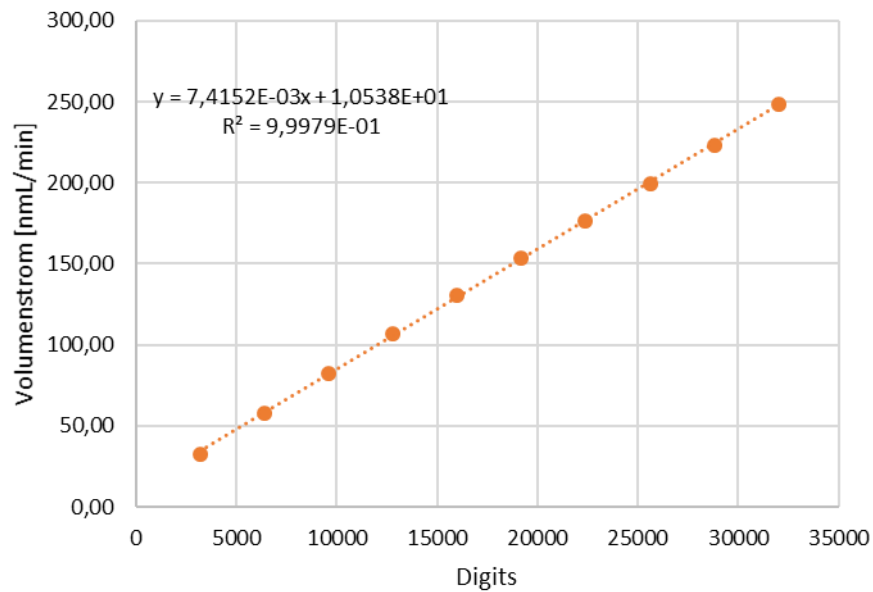


Abbildung 71: Kalibrierung des Massendurchflussreglers für Argon (Verdünnen des Zulaufstroms) unter Normbedingungen.

### 8.5.2. Kalibrierung des Gaschromatographen

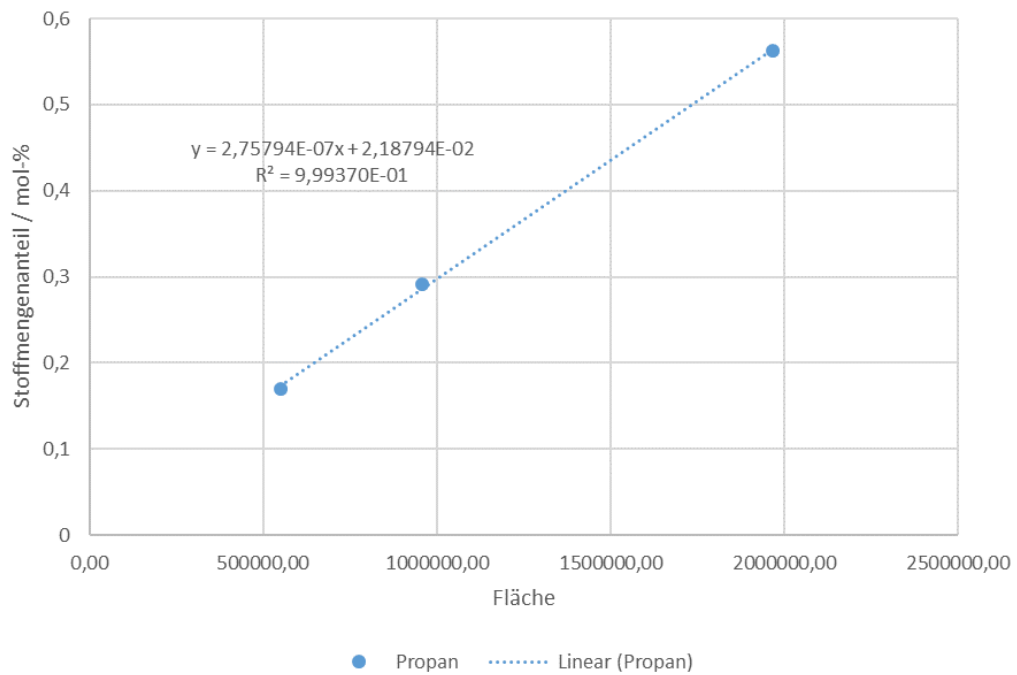


Abbildung 72: Kalibrierung des GC auf Propan.

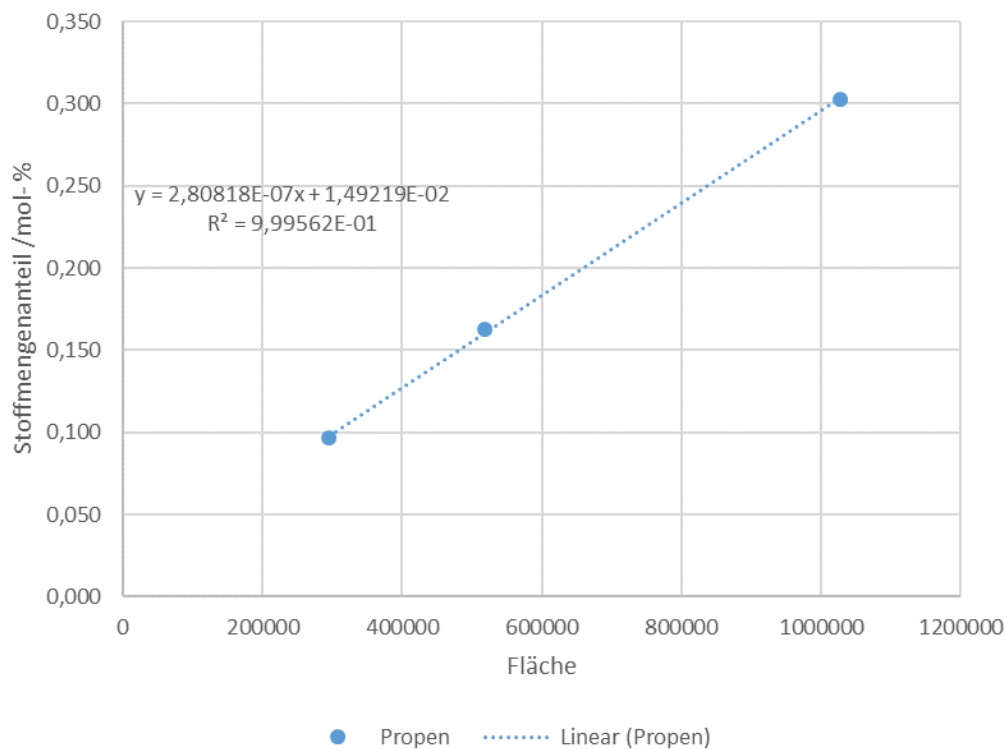


Abbildung 73: Kalibrierung des GC auf Propen.

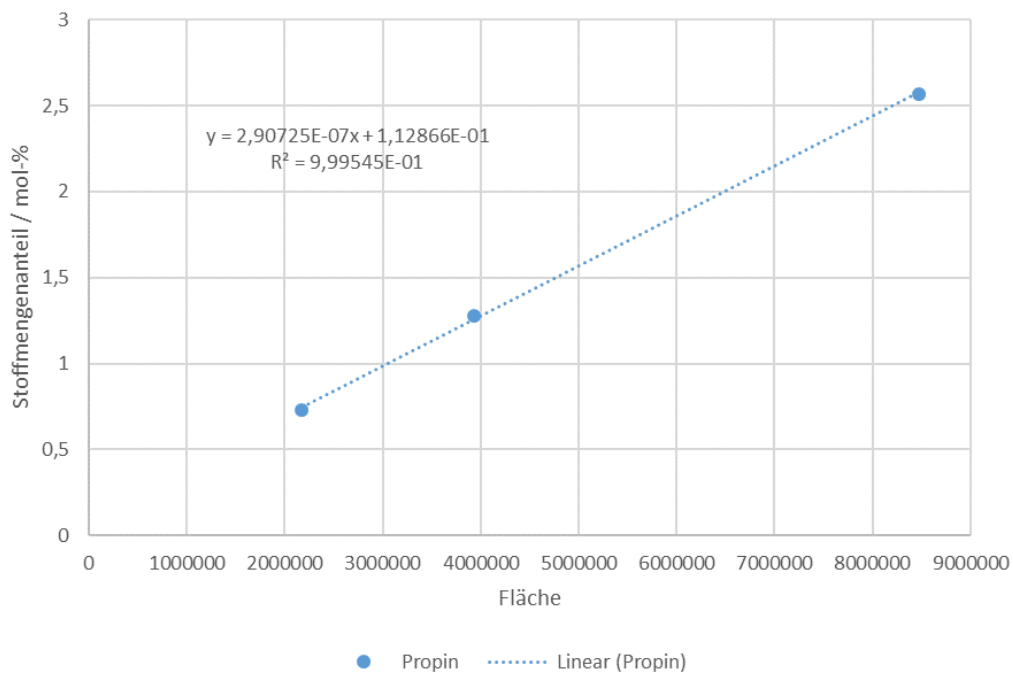


Abbildung 74: Kalibrierung des GC auf Propin.

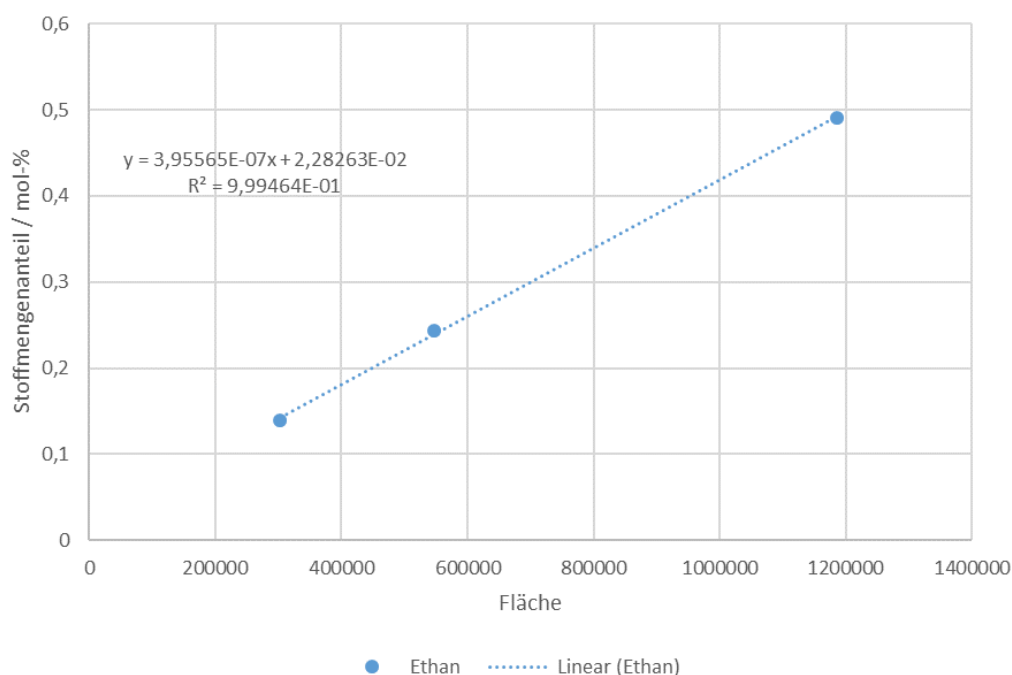


Abbildung 75: Kalibrierung des GC auf Ethan.

### 8.5.3. Responsefaktoren

Die Responsefaktoren beschreiben die Ionisierungsfähigkeit eines Moleküls in der FID-Flamme und den daraus resultierenden elektrischen Signalbeitrag. Das Ansprechverhalten jeder einzelnen Komponente auf den Detektor ist dabei stark von den Bindungsverhältnissen des Kohlenstoffs sowie von Geometrie und Heteroatomen abhängig. Daher wurde von *Sternberg et al* das Prinzip der effektiven Kohlenstoffzahl ECN (*effective carbon number*) eingeführt.<sup>[198-199]</sup> Die Responsefaktoren einiger Komponenten werden in dieser Arbeit über dieses Prinzip abgeschätzt. Die verwendeten Parameter sind in der folgenden Tabelle 17 dargestellt. Die Summe ( $ECN_i$ ) der einzelnen Inkremente ( $ECN_{Ink}$ ) jedes Atoms ( $C_1$  bis  $C_n$ ) im Molekül ( $i$ ) wird, entsprechend ihrer Bindungsart, nach Gleichung (8.1) berechnet.

Tabelle 17: Beiträge zur effektiven Kohlenstoffzahl (ECN) in Abhängigkeit von Atom und Bindungsart.<sup>[198-199]</sup>

Atom	Bindungsart	Beitrag zur ECN
C	Aliphatisch	1,00
C	Olefinisch	0,95
C	Acetylenisch	1,30

$$ECN_i = \sum_{C_1}^{C_n} ECN_{Ink} \quad (8.1)$$

Die Responsefaktoren ( $f_i$ ) der Hauptkomponenten Propin, Propen und Propan wurden experimentell ermittelt. Dazu wurden die Steigungen der Kalibriergeraden der entsprechenden Komponenten durch die Steigung der Kalibriergerade des Standards Ethan dividiert. Alle weiteren Responsefaktoren der Komponenten  $i$  wurden nach Gleichung (8.2) unter Zuhilfenahme des ECN-Konzepts abgeschätzt. Die Responsefaktoren der einzelnen Komponenten geordnet nach ihrer Retentionszeit können in Tabelle 18 entnommen werden.

$$f_i = \frac{ECN_{Ethan}}{ECN_i} \quad (8.2)$$

Tabelle 18: Responsefaktoren und beispielhafte Retentionszeiten.

Name	Retentionszeit [min <sup>-1</sup> ]	Responsefaktor bezogen auf Ethan	
Ethan	1,68	1	
Propan	1,94	0,6622	experimentell bestimmt
Propen	2,47	0,7099	experimentell bestimmt
Acetylen	2,78	0,7692	berechnet nach ECN
Propadien	2,84	0,7018	berechnet nach ECN
Butan	3,45	0,5000	berechnet nach ECN
2-Buten (trans)	4,07	0,5055	experimentell bestimmt
1-Buten	4,28	0,5107	experimentell bestimmt
2-Methyl-1-propen	4,66	0,5128	berechnet nach ECN
2-Buten (cis)	4,86	0,5240	experimentell bestimmt
1,3-Butadien	6,54	0,5151	experimentell bestimmt
Propin	7,00	0,7350	experimentell bestimmt
2-Methylpentan	8,98	0,3333	berechnet nach ECN
4-Methyl-2-penten E	10,34	0,3390	berechnet nach ECN
2,3-Dimethyl-1-buten E&Z	11,10	0,3390	berechnet nach ECN
3-Hexen Z	11,28	0,3390	berechnet nach ECN
2-Methyl-1-penten	11,42	0,3390	berechnet nach ECN
3-Hexen E	11,95	0,3390	berechnet nach ECN
2-Methyl-1,3-pentadien Z	13,09	0,3448	berechnet nach ECN
2-Methyl-1,3-pentadien E/Z	13,36	0,3448	berechnet nach ECN
4-Methyl-1,3-pentadien E	14,58	0,3448	berechnet nach ECN
4-Methyl-1,3-pentadien Z	14,78	0,3448	berechnet nach ECN

## 8.6. Versuchsübersichten

### 8.6.1. Diffusions- und Löslichkeitsmessungen

Tabelle 19: Ergebnisse der Validierungsversuche. Henry-Konstante  $H$  und Diffusionskoeffizienten  $D$  des Systems [BMIM][NTf<sub>2</sub>] und CO<sub>2</sub>.

$T$	$D$	$H$
[°C]	[m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	[Pa]
20	4,32E-10	2,90E+06
25	5,09E-10	3,19E+06
30	5,87E-10	3,46E+06
30	5,83E-10	3,48E+06
30	5,79E-10	3,49E+06
40	7,50E-10	4,13E+06
45	8,45E-10	4,46E+06
45	8,45E-10	4,51E+06
45	8,56E-10	4,46E+06
45	8,41E-10	4,44E+06
50	9,15E-10	4,91E+06



Tabelle 20: Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten  $D_{H_2}$  und der Henry-Konstanten  $H_{H_2}$  für  $H_2$  in verschiedenen [NTf<sub>2</sub>]-basierten ILs.

$T$ [°C]	$D$ [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]				$H$ [Pa]			
	EMIM	BMIM	HMIM	OMIM	EMIM	BMIM	HMIM	OMIM
29,9	3,23E-09				2,31E+08			
39,4	3,96E-09				2,19E+08			
49,5	4,50E-09				2,07E+08			
59,5	5,42E-09				2,02E+08			
30,2		3,24E-09				2,07E+08		
40		4,10E-09				1,95E+08		
50		4,57E-09				1,94E+08		
59,7		5,58E-09				1,85E+08		
30,1			3,29E-09				2,00E+08	
39,8			4,03E-09				1,95E+08	
50			4,92E-09				1,87E+08	
59,5			6,23E-09				1,74E+08	
30				2,47E-09				1,60E+08
40				3,19E-09				1,59E+08
50				3,92E-09				1,48E+08
59,7				4,84E-09				1,39E+08

Tabelle 21: Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{gas}}$  und der Henry-Konstanten  $H_{\text{gas}}$ .

$T$ [°C]	$D$ [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]		$H$ [Pa]	
	CO	CO <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>
20		4,32E-10		2,90E+06
25		5,09E-10		3,19E+06
30		5,20E-10		4,10E+06
30		5,87E-10		3,46E+06
30		5,83E-10		3,48E+06
30		5,79E-10		3,49E+06
35		8,88E-10		5,20E+06
40		7,50E-10		4,13E+06
45		8,41E-10		4,44E+06
50		1,05E-09		5,81E+06
50		9,15E-10		4,91E+06
20	6,70E-10		6,48E+07	
25	7,49E-10		6,46E+07	
30	7,02E-10		6,82E+07	
40	8,23E-10		7,01E+07	
50	1,22E-09		7,11E+07	

### 8.6.2. BERTY-Reaktor

Tabelle 22: Einfluss der modifizierten Verweilzeit auf Umsatz und Selektivitäten in der Propinhydrierung mittels verschiedener IL-freier Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren.

Versuchs-Nr.	Porenfüllgrad	$p$	$T$	$w/F$	$H_2/Propin$	$X$	$S_{Propen}$	$S_{Propan}$	$S_{C6}$
		[bara]	[°C]	g <sub>cat</sub> ·h·mol <sup>-1</sup>		[%]	[%]	[%]	[%]
VBMF54	0	11	45	121	1,03	71,26	0,67	90,01	8,61
VBMF53	0	11	45	394,2	1,03	84,18	1,03	90,52	7,97
VBMF154	0	11	45	593	1,01	90,09	3,02	90,77	5,91
VBJK01	0	11	45	788	1,00	91,60	19,00	71,80	7,20
VBMF166	0	11	45	121	1,02	91,13	3,32	85,68	10,61
VBMF165	0	11	45	394	1,03	93,43	9,03	81,93	8,63
VBMF171	0	11	45	593,1	1,02	93,44	17,33	73,34	8,91
VBMF164	0	11	45	788,3	1,03	94,68	21,90	70,11	7,60
VBMF183	0	11	45	3,4	1,02	36,14	61,50	26,69	10,04
VBMF181	0	11	45	11	1,03	36,98	67,27	22,25	8,69
VBMF184	0	11	45	16,5	1,03	41,51	64,95	25,34	8,12
VBMF185	0	11	45	22	1,02	43,98	63,98	26,70	7,61

Tabelle 23: Einfluss des H<sub>2</sub>/Propin-Verhältnisses auf Umsatz und Selektivitäten in der Propinhydrierung mittels verschiedener IL-freier Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Katalysatoren.

Versuchs-Nr.	Porenfüllgrad	$p$	$T$	$w/F$	$H_2/Propin$	$X$	$S_{Propen}$	$S_{Propan}$	$S_{C6}$
		[bara]	[°C]	$g_{cat} \cdot h \cdot mol^{-1}$		[%]	[%]	[%]	[%]
VBMF146	0	11	45	394,1	0,76	62,34	0,76	93,26	5,20
VBMF53	0	11	45	394,2	1,03	84,18	1,03	90,52	7,97
VBMF149	0	11	45	394,1	1,21	95,11	12,10	80,98	6,27
VBMF150	0	11	45	394,1	1,41	97,41	28,73	64,85	5,67
VBMF152	0	11	45	394,1	2,01	98,70	61,34	33,73	3,94
VBMF170	0	11	45	394	0,75	82,11	0,56	89,34	9,58
VBMF165	0	11	45	394	1,03	93,43	9,03	81,93	8,63
VBMF167	0	11	45	394	1,20	94,32	24,64	66,03	8,89
VBMF168	0	11	45	394	1,41	95,20	41,96	48,75	8,81
VBMF169	0	11	45	394	2,02	98,71	86,67	5,07	7,49
VBMF186	0	11	45	11	0,75	30,51	59,71	28,14	9,51
VBMF181	0	11	45	11	1,03	36,98	67,27	22,25	8,69
VBMF188	0	11	45	11	1,20	40,14	64,79	24,90	8,12
VBMF189	0	11	45	11	1,40	42,30	64,14	25,94	7,83
VBMF190	0	11	45	11	2,01	47,18	64,05	27,38	7,18

Tabelle 24: Einfluss des Porenfüllgrads auf Umsatz und Selektivität der Propinhydrierung.

Versuchs-Nr.	Porenfüllgrad	$p$	$T$	$w/F$	$H_2/Propin$	$X$	$S_{Propen}$	$S_{Propan}$	$S_{C6}$
		[bara]	[°C]	$g_{cat} \cdot h \cdot mol^{-1}$		[%]	[%]	[%]	[%]
VBJK01	0	11	45	788	1,00	91,60	19,37	73,31	7,31
VBMF06	0,052	11	45	789	1,00	91,10	1,05	95,85	3,10
VBMB01	0,105	11	45	788	1,00	82,90	0,97	94,51	4,52
VBJK82	0,176	11	45	790	1,00	80,30	0,90	95,06	4,05
VBMB23	0,289	11	45	788	1,00	63,60	0,92	95,49	3,59
VBMB13	0,446	11	45	788	1,00	29,50	0,83	97,04	2,13

Tabelle 25: Einfluss der modifizierten Verweilzeit  $w_{\text{cat}}/F_{\text{propin}}$  auf Umsatz und Selektivität der Propinhydrierung.

Versuchs-Nr.	Porenfüllgrad	$p$	$T$	$w/F$	$H_2/\text{Propin}$	$X$	$S_{\text{Propen}}$	$S_{\text{Propan}}$	$S_{\text{C}_6}$
		[bara]	[°C]	$\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$		[%]	[%]	[%]	[%]
VBMF05	0,052	11	45	120	1,01	59,00	0,70	93,52	5,79
VBMF03	0,052	11	45	390	1,01	70,32	0,77	94,61	4,62
VBMF10	0,052	11	45	789	1,03	90,29	0,96	95,26	3,78
VBMF09	0,052	11	45	990	1,01	91,69	0,99	95,21	3,80
VBMF08	0,052	11	45	1189	1,01	92,90	1,04	95,43	3,53
VBMF07	0,052	11	45	1562	1,03	95,04	1,23	95,93	2,84

Tabelle 26: Einfluss des  $H_2/\text{Propin}$ -Verhältnisses auf Umsatz und Selektivität des SCILL-5-Katalysators und des IL-freien  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Versuchs-Nr.	Porenfüllgrad	$p$	$T$	$w/F$	$H_2/\text{Propin}$	$X$	$S_{\text{Propen}}$	$S_{\text{Propan}}$	$S_{\text{C}_6}$
		[bara]	[°C]	$\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{h} \cdot \text{mol}^{-1}$		[%]	[%]	[%]	[%]
VBMF15	0,052	11	45	788,7	0,50	49,56	0,56	96,26	3,18
VBMF14	0,052	11	45	788,7	0,75	68,61	0,70	95,85	3,46
VBMF10	0,052	11	45	788,7	1,00	90,29	0,96	95,26	3,78
VBMF11	0,052	11	45	788,7	1,50	96,18	1,57	96,16	2,27
VBMF13	0,052	11	45	788,7	2,24	96,54	1,95	96,35	1,71
VBMF12	0,052	11	45	788,7	3,00	96,85	2,31	96,40	1,30
VBMF17	0,052	11	45	788,7	4,00	97,14	2,80	96,23	0,97
VBMF18	0,052	11	45	788,7	5,00	97,17	3,21	95,88	0,91
VBMF145	0	11	45	394,06	0,50	40,69	0,66	94,66	4,69
VBJK01	0	11	45	788	1,00	91,60	19,37	73,31	7,31
VBMF151	0	11	45	394,06	1,50	97,93	36,99	57,74	5,27

Tabelle 27: Einfluss der Reaktionstemperatur auf Umsatz und Selektivität der Propinhydrierung.

Versuchs-Nr.	Porenfüllgrad	$p$	$T$	$w/F$	$H_2/Propin$	$X$	$S_{Propen}$	$S_{Propan}$	$S_{C6}$
		[bara]	[°C]	$g_{cat} \cdot h \cdot mol^{-1}$		[%]	[%]	[%]	[%]
VBMF49	0,052	11	45	788,7	1,03	88,16	1,22	93,66	5,12
VBMF48	0,052	11	50	788,7	1,03	89,13	1,08	93,37	5,54
VBMF43	0,052	11	55	788,7	1,03	90,77	1,20	94,23	4,58
VBMF47	0,052	11	60	788,7	1,03	93,63	1,14	94,24	4,62
VBMF44	0,052	11	65	788,7	1,03	93,91	1,25	95,10	3,66
VBMF45	0,052	11	75	788,7	1,03	94,88	1,22	95,87	2,91
VBMF46	0,052	11	100	788,7	1,03	96,08	0,92	97,68	1,40

Tabelle 28: Einfluss der modifizierten Verweilzeit auf Umsatz und Selektivitäten in der Hydrierung von Propin in einem Propin/Propen-Gemisch für verschieden hoch beladene Pd-SCILL-Katalysatoren.

Versuchs-Nr.	Porenfüllgrad	$p$	$T$	$w/F$	$H_2/Propin$	$X$	$S_{Propen}$	$S_{Propan}$	$S_{C6}$
		[bara]	[°C]	$g_{cat} \cdot h \cdot mol^{-1}$		[%]	[%]	[%]	[%]
VBCK02	0	11	45	121	1,02	72,09	1,80	84,36	13,84
VBCK14	0	11	45	281	1,00	92,92	7,67	81,86	10,48
VBCK01	0	11	45	394	1,01	95,11	24,45	67,25	8,30
VBCK03	0	11	45	593	1,02	97,17	62,46	30,06	7,48
VBCK04	0	11	45	788	1,03	97,99	111,55	-17,93	6,39
VBCK44	0,009	11	45	121	1,00	77,60	1,71	86,82	11,47
VBCK48	0,009	11	45	280	1,00	95,76	7,04	85,15	7,81
VBCK43	0,009	11	45	394	1,00	98,13	15,05	79,30	5,66
VBCK49	0,009	11	45	450	1,00	98,74	70,96	24,96	4,08
VBCK50	0,009	11	45	600	1,00	98,88	89,56	7,86	2,59
VBCK52	0,027	11	45	121	1,00	81,84	1,52	86,14	12,34
VBCK57	0,027	11	45	280	1,00	96,67	2,44	92,79	4,77
VBCK53	0,027	11	45	394	1,00	98,06	4,23	93,72	2,05
VBCK58	0,027	11	45	450	1,00	98,17	4,67	93,30	2,03
VBCK59	0,027	11	45	600	1,00	98,26	4,64	94,02	1,35
VBCK23	0,094	11	45	121	1,00	70,38	2,11	90,42	7,48
VBCK35	0,094	11	45	280	1,00	82,17	2,05	92,38	5,57
VBCK22	0,094	11	45	394	1,02	84,84	1,82	94,27	3,91
VBCK24	0,094	11	45	593	1,00	89,28	2,74	94,27	3,00
VBCK25	0,094	11	45	788	1,01	90,20	2,90	94,96	2,14

Tabelle 29: Einfluss des H<sub>2</sub>/Propin-Verhältnisses auf Umsatz und Selektivitäten in der Hydrierung von Propin in einem Propin/Propen-Gemisch für verschieden hoch beladene Pd-SCILL-Katalysatoren.

Versuchs-Nr.	Porenfüllgrad	$p$ [bara]	$T$ [°C]	$w/F$ $g_{cat} \cdot h \cdot mol^{-1}$	$H_2/Propin$	$X$ [%]	$S_{Propen}$ [%]	$S_{Propan}$ [%]	$S_{C6}$ [%]
VBCK06	0	11	45	394	0,75	82,27	1,63	89,87	8,50
VBCK01	0	11	45	394	1,01	95,11	24,45	67,25	8,30
VBCK08	0	11	45	394	1,11	96,12	36,44	55,24	8,32
VBCK12	0	11	45	394	2,01	98,27	151,19	-58,19	7,00
VBCK45	0,009	11	45	394	0,75	85,10	2,01	91,55	6,44
VBCK43	0,009	11	45	394	1,00	98,13	15,05	79,30	5,66
VBCK46	0,009	11	45	394	1,10	97,86	29,67	64,11	6,22
VBCK47	0,009	11	45	394	2,00	98,82	90,22	5,97	3,81
VBCK54	0,027	11	45	394	0,75	83,34	1,18	90,41	8,41
VBCK53	0,027	11	45	394	1,00	98,06	4,23	93,72	2,05
VBCK55	0,027	11	45	394	1,10	98,27	5,45	92,99	1,56
VBCK56	0,027	11	45	394	2,00	98,39	7,35	91,80	0,86
VBCK27	0,094	11	45	394	0,75	72,51	1,34	93,59	5,06
VBCK22	0,094	11	45	394	1,02	84,84	1,82	94,27	3,91
VBCK29	0,094	11	45	394	1,10	87,97	2,50	93,94	3,56
VBCK33	0,094	11	45	394	2,00	90,62	4,56	92,81	2,63

### 8.6.3. TEMKIN-Reaktor

Tabelle 30: Reaktionstechnische Ergebnisse der Propinhydrierung mit „Katalysator C“ zur Untersuchung auf Desaktivierungsverhalten. Exp. Bedingungen  $T = 45^\circ C$ ,  $p = 10 \text{ bar(g)}$ ,  $H_2/Propin = 1:1$ ,  $w/F = 730 \text{ g h mol}^{-1}$ .

Probenbezeichnung	Zapf- stelle Modul	$X$	$S_{Propen}$ [%]	$S_{Propan}$ [%]	$S_{C6}$ [%]
VTOL003_WF730_001.D	1	73,2	73,0	17,4	6,2
VTOL003_WF730_002.D	1	72,1	74,2	16,1	6,2
VTOL003_WF730_003.D	1	72,0	75,0	15,3	6,2
VTOL003_WF730_004.D	1	71,3	74,2	16,1	6,1
VTOL003_STDBEDI_005.D	1	72,6	78,3	11,7	6,2
VTOL003_STDBEDI_006.D	1	74,2	78,6	11,8	6,2
VTOL003_STDBEDI_007.D	1	74,7	79,2	11,1	6,2
VTOL003_STDBEDI_008.D	1	74,5	78,3	11,9	6,2

Tabelle 31: Reaktionstechnische Ergebnisse der Propinhydrierung mit SCILL-OL-5 zur Untersuchung auf Desaktivierungsverhalten. Exp. Bedingungen  $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 10\text{ bar(g)}$ ,  $\text{H}_2/\text{Propin} = 1:1$ ,  $w/F = 730\text{ g h mol}^{-1}$ .

Probenbezeichnung	Zapf- stelle Modul	$X$	$S_{\text{Propen}}$ [%]	$S_{\text{Propan}}$ [%]	$S_{\text{C}_6}$ [%]
VTOL005_WF730_001.D	1	11,5	94,5	0,4	1,1
VTOL005_WF730_002.D	1	11,2	93,8	0,3	1,1
VTOL005_WF730_003.D	1	10,8	96,0	0,4	1,1
VTOL005_WF730_004.D	1	10,7	96,5	0,3	1,1
VTOL005_STDBEDI_005.D	1	27,2	94,0	0,4	1,1
VTOL005_STDBEDI_006.D	1	27,0	95,3	0,4	1,1
VTOL005_STDBEDI_007.D	1	27,1	94,2	0,3	1,1
VTOL005_STDBEDI_008.D	1	27,9	94,2	0,4	1,1

Tabelle 32: Reaktionstechnische Ergebnisse der Propinhydrierung mit SCILL-OL-13 zur Untersuchung auf Desaktivierungsverhalten. Exp. Bedingungen  $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p = 10\text{ bar(g)}$ ,  $\text{H}_2/\text{Propin} = 1:1$ ,  $w/F = 730\text{ g h mol}^{-1}$ .

Probenbezeichnung	Zapf- stelle Modul	$X$	$S_{\text{Propen}}$ [%]	$S_{\text{Propan}}$ [%]	$S_{\text{C}_6}$ [%]
VTOL006_WF730_001.D	1	7,0	98,2	0,5	0,7
VTOL006_WF730_002.D	1	6,8	98,1	0,5	0,7
VTOL006_WF730_003.D	1	7,3	91,2	0,5	0,7
VTOL006_WF730_004.D	1	7,1	92,5	0,5	0,7
VTOL006_STDBEDI_005.D	1	15,7	93,6	0,4	0,0
VTOL006_STDBEDI_006.D	1	16,0	93,4	0,4	0,0
VTOL006_STDBEDI_007.D	1	15,7	95,3	0,5	0,0
VTOL006_STDBEDI_008.D	1	16,1	93,4	0,4	0,4



---

Michael Florian Weinkraut  
Langforter Straße 7b  
40764 Langenfeld

---

### **Erklärung**

---

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

---

Michael Weinkraut

---

Michael Florian Weinkraut  
Langforter Straße 7b  
40764 Langenfeld

---

### **Erklärung der Übereinstimmung**

---

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

---

Michael Weinkraut

---

## Lebenslauf

---

### Persönliche Daten

Name: Michael Florian Weinkraut (geb. Friedrich)  
Adresse: Langforter Straße 7b, 40764 Langenfeld  
Geburtsdatum und -ort: 10.07.1984 in Darmstadt  
Nationalität: deutsch

### Bildungsweg

**09/1995 – 07/2004**      **Allgemeine Hochschulreife**  
*Edith-Stein-Schule (Gymnasium), Darmstadt*  
Abiturfächer: Chemie, Mathematik, Deutsch, Politik & Wirtschaft

**10/2005 – 03/2013**      **Studium der Chemie (Dipl.-Ing.)**  
*Technische Universität Darmstadt*  
Schwerpunktfächer: Technische Chemie, Physikalische Chemie  
Titel der Diplomarbeit: „Kontinuierliche Hydrogenolyse von Glycerol an Kupferkatalysatoren im Trickle-Bed-Reaktor“  
durchgeführt im Arbeitskreis von Prof. Dr. Peter Claus

**04/2013 – 03/2018**      **Promotion**  
*Technische Universität Darmstadt*  
Thema der Dissertation: „Selektive Hydrierung von Propin an palladiumbasierten SCILL-Katalysatoren“  
durchgeführt im Arbeitskreis von Prof. Dr. Peter Claus

### Beruflicher Werdegang

**04/2013 – 03/2018**      **Wissenschaftlicher Mitarbeiter**  
*im Arbeitskreis von Prof. Dr. Peter Claus, TU Darmstadt*

**03/2018 – 01/2019**      **Material Innovation Scientist**  
*Covestro Deutschland AG (Leverkusen)*

**seit 02/2019**      **Projektleiter**  
*Covestro Deutschland AG (Leverkusen)*